

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

Nara Rubiano da Silva

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
MORFOLÓGICAS E ÓPTICAS DE FILMES DE TiO_2
ELETROSSINTETIZADOS CATODICAMENTE EM
FUNÇÃO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE**

Florianópolis (SC)

2012

Nara Rubiano da Silva

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
MORFOLÓGICAS E ÓPTICAS DE FILMES DE TiO_2
ELETROSSINTETIZADOS CATODICAMENTE EM
FUNÇÃO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE**

Dissertação submetida ao Programa
de Pós-Graduação em Física para a
obtenção do Grau de Mestre em Física.
Orientadora: Profa. Dra. Françoise
Toledo Reis
Co-orientadora: Dra. Cristiani Silveira
Campos

Florianópolis (SC)

2012

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

S586e Silva, Nara Rubiano da

Estudo das propriedades estruturais, morfológicas e ópticas de filmes de TiO_2 eletrossintetizados catodicamente em função dos parâmetros de síntese [dissertação] / Nara Rubiano da Silva ; orientadora, Françoise Toledo Reis. - Florianópolis, SC, 2012. 126 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

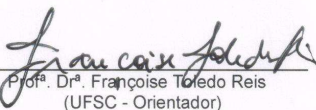
1. Física. 2. Filmes finos. 3. Dióxido de titânio. I. Reis, Françoise Toledo. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

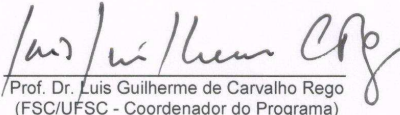
CDU 53

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
MORFOLÓGICAS E ÓPTICAS DE FILMES DE TiO_2
ELETROSSINTETIZADOS CATODICAMENTE EM FUNÇÃO DOS
PARÂMETROS DE SÍNTESE**

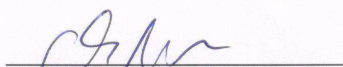
Nara Rubiano da Silva

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE EM FÍSICA**, na área de concentração de **Física da Matéria Condensada** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.

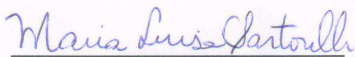

Prof.ª. Dr.ª. Françoise Toledo Reis
(UFSC - Orientador)



Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego
(FSC/UFSC - Coordenador do Programa)


Prof.ª. Dr.ª Cristiani Silveira Campos
(UFSC - Presidenta)


Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho
(DEM/USP - São Carlos)


Prof. Dr. Valderes Drago
(FSC/UFSC)


Prof.ª. Dr.ª Maria Luisa Sartorelli
(FSC/UFSC)


Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem
FSC/UFSC - (Suplente)

AGRADECIMENTOS

Aos meus queridos Tobias e Stella, pela paciência, amor e carinho, e por oferecerem ajuda sempre que possível e sorrisos de sobra.

Aos meus pais, Nilton e Lenita, e a meus irmãos, Lucas e Celina, por acreditarem em mim e me apoiarem mesmo de longe.

Aos meus sogros, Wigand e Bärbel, pelo suporte e carinho em qualquer ocasião.

À minha orientadora Françoise e à minha co-orientadora Cristiani, pela confiança e ajuda, e por se mostrarem acessíveis inclusive para discutir questões extra-dissertação.

Aos meus colegas do LabSiN, pelo auxílio no dia-a-dia do laboratório e pelos cafés compartilhados.

Aos Laboratórios que contribuíram com o trabalho: LabSiN (Laboratório de Sistemas Nanoestruturados), da Física/UFSC; LabMat (Laboratório Interdisciplinar de Materiais), da Engenharia Mecânica/UFSC; LDRX (Laboratório de Difração de Raios-x), da Física/UFSC; LCM (Laboratório de Caracterização Micro-estrutural), da Engenharia Mecânica/UFSC; LSA (Laboratório de Sistemas Anisotrópicos), da Física/UFSC; e também aos funcionários e membros destes laboratórios pelo auxílio com o uso dos equipamentos.

Aos membros da banca, Prof. Antonio José Félix de Carvalho, Prof. Valderes Drago e Profa. Maria Luisa Sartorelli, e também aos suplentes Prof. Roberto Mendonça Faria e Prof. Manoel Gustavo Petrucelli Homem, por terem aceitado o convite de conhecer o meu trabalho e por suas contribuições.

Ao INEO e à CAPES, pelo financiamento do trabalho.

RESUMO

Filmes finos de TiO_2 , um óxido semicondutor, são largamente utilizados em diversos tipos de dispositivos, principalmente devido à fotoatividade que o material apresenta. A eficiência destes dispositivos está fortemente relacionada às propriedades estruturais e optoeletrônicas do TiO_2 . Dentre os métodos de preparação de filmes finos de TiO_2 , a eletrossíntese catódica é um método eficiente e de custo reduzido, cujo produto, um gel amorfo de oxi-hidróxido de titânio, é transformado em TiO_2 cristalino por tratamento térmico. No presente trabalho, estudou-se a modificação das propriedades estruturais, morfológicas e ópticas de filmes de TiO_2 eletrossintetizados sobre ITO, produzidos a partir de diferentes temperaturas do banho eletrolítico e potenciais de eletrossíntese, bem como diferentes temperaturas de tratamento térmico. Estudos de micro-espectroscopia Raman e difração de raios-x revelaram que os filmes apresentam alta cristalinidade, com a coexistência das fases cristalinas anatase e bruquita, sendo que anatase é sempre predominante e que a presença de bruquita é máxima para os filmes eletrossintetizados em potenciais de maior módulo e aquecidos à temperatura mais baixa. O tamanho dos cristalitos, estimado em 40-50 nm, é afetado pelo aumento do módulo do potencial de eletrossíntese. A análise de imagens de MEV revelou que a morfologia dos filmes é fortemente influenciada pelo potencial de eletrossíntese. Os filmes tornam-se mais porosos e homogêneos à medida que o módulo do potencial de eletrossíntese aumenta; enquanto que a transmitância óptica dos filmes, de menos de 30% em todos os casos, é prejudicada. A estimativa óptica da energia do *gap* do TiO_2 eletrossintetizado sugere que seu valor tende a diminuir para potenciais de maior módulo e temperaturas de tratamento térmico mais altas. A escolha dos parâmetros de síntese de filmes finos de TiO_2 eletrossintetizados permite, portanto, o controle sobre as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do material, possibilitando a produção de filmes com as propriedades mais adequadas a cada tipo de aplicação.

Palavras-chave: TiO_2 . Eletrossíntese catódica. Filmes finos. Anatase. Bruquita. Espectroscopia Raman.

ABSTRACT

Titanium dioxide thin films are largely used on various types of devices, due to its semiconductor and photoactivity properties. The efficiency of such devices is closely related to the structural and optoelectronic properties of TiO_2 , which are strongly dependent on the synthesis method used. Among many synthesis methods, cathodic electrosynthesis is an efficient and cost-attractive alternative. It provides an amorphous titanium oxy-hydroxide gel matrix which is converted into crystalline TiO_2 by thermal annealing. In this work, we present how different conditions of electrosynthesis conditions, such as electrolytical bath temperature and applied potential, as well as the annealing temperatures, promote modifications on the structural, morphological and optical properties of cathodically electrosynthesized TiO_2 thin films. Raman micro-spectroscopy and x-ray diffraction measurements showed that the films are highly crystalline and present both anatase and brookite phases, and that anatase is the prevailing phase for all synthesis conditions. The brookite phase presence is maximized in films electrosynthesized using less negative electrosynthesis potentials and low annealing temperatures. The estimated crystallite size, of about 40-50 nm, is affected by the electrosynthesis potential. SEM images revealed a strong dependence of the films morphology on the electrosynthesis potential. The films become more homogeneous and porous for the most negative potentials, whereas their optical transmittance (below 30% at all cases) is lowered. The estimated optical band gap energy value tends to decrease either for more negative electrosynthesis potentials or higher annealing temperatures. Therefore, we have showed that the structural, morphological and optical properties of cathodically electrosynthesized TiO_2 thin films can be controlled by tuning its synthesis parameters, providing films with the best properties for each application.

Keywords: TiO_2 . Cathodic electrosynthesis. Thin films. Anatase. Brookite. Raman spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Células unitárias das três principais fases cristalinas do TiO_2 : (a) rutilo, (b) anatase e (c) bruquita. As esferas maiores representam os átomos de O e as menores os átomos de Ti.....	26
Figura 2	Células unitárias das três principais fases cristalinas do TiO_2 : (a) rutilo, (b) anatase e (c) bruquita; destacando o posicionamento relativo dos octaedros. Fonte: (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004).....	27
Figura 3	Estrutura de bandas e densidade de estados $N(E)$ para (a) um semicondutor intrínseco e (b) um semicondutor tipo n, como o TiO_2 , em equilíbrio térmico. Fonte: (SZE, 1981).....	28
Figura 4	Modelo para a região das camadas em uma interface eletrodo/eletrólito com ânions especificamente adsorvidos. Adaptado de (BARD; FAULKNER, 2001).....	33
Figura 5	Esquema de uma célula eletroquímica típica. WE - eletrodo de trabalho, RE - eletrodo de referência e CE - contra-eletrodo. Adaptado de (MEMMING, 2001).....	35
Figura 6	Voltametrias cíclicas para (a) uma redução reversível e (b) uma redução irreversível; i_a simboliza a corrente anódica e i_c a corrente catódica. Adaptado de (GOSSER, 1993).	36
Figura 7	Transiente de corrente em um processo de eletrodeposição ou eletrossíntese potencioestática.	38
Figura 8	Esquema do processo de sol-gel eletroquimicamente induzido. Adaptado de (MIAO et al., 2002).	40
Figura 9	Espalhamento Raman: o campo elétrico \vec{E}_0 incidente é espalhado (\vec{E}) pela amostra, provocando sua polarização \vec{P}	46
Figura 10	Espectro Raman do CCl_4 , mostrando as intensidades do espalhamento Rayleigh, Stokes e anti-Stokes. Fonte: (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2002).....	48
Figura 11	Fônons transversais (\vec{k} representa o vetor de onda de módulo $k = 2\pi/\lambda$) em um cristal unidimensional de parâmetro de rede a . Fonte: (GOUADEC; COLOMBAN, 2007).....	50
Figura 12	Esquema de um espectrômetro Raman e seus elementos. Adaptado de (IGERT, 2012).....	52
Figura 13	Associações de um CCD e uma rede de difração (a) fixa e (b) rotatória, utilizadas na micro-espectroscopia Raman. Adaptado	

de (RENISHAW, 2012) e (IGERT, 2012).	54
Figura 14 Esquema da montagem do eletrodo.	58
Figura 15 Voltametria cíclica da solução eletrolítica; as setas indicam o sentido da varredura.	64
Figura 16 Voltametrias cíclicas da solução eletrolítica: (a) em diferentes temperaturas e (b) a 22 °C, indicando os potenciais escolhidos para a eletrossíntese dos filmes.	65
Figura 17 Transientes de corrente (em módulo) em diferentes potenciais. A seta indica o crescimento do módulo do potencial, e o gráfico inserido mostra os transientes para o intervalo de tempo total da eletrossíntese.	67
Figura 18 Instantes iniciais dos transientes de corrente (em módulo), em diferentes potenciais, para a solução aquosa de 0,1 mol/l KNO ₃ . A seta indica o crescimento do módulo do potencial. Dados cedidos por Rafael B. Serpa.	68
Figura 19 Comparação dos transientes de corrente (em módulo) em diferentes potenciais, para a solução aquosa de 0,1 mol/l KNO ₃ (linhas tracejadas) e para a solução de eletrossíntese de TiO ₂ (linhas cheias).	69
Figura 20 Espectro Raman de um filme de TiO ₂ eletrossintetizado a 22 °C e em -1,10 V _{SCE} , e aquecido a 600 °C. Os valores do deslocamento Raman para cada modo estão identificados.	72
Figura 21 Espectros Raman de filmes de TiO ₂ aquecidos a 600 °C, após eletrossíntese em diferentes potenciais, a (a) 10 °C e (b) 22 °C.	73
Figura 22 Ajustes de espectros Raman (a) em todo o intervalo de frequências estudado e (b) somente no início do espectro.	74
Figura 23 Espectros Raman de filmes de TiO ₂ eletrossintetizados em diferentes potenciais e aquecidos a 400 °C.	75
Figura 24 Espectros Raman, na região entre 120 cm ⁻¹ e 210 cm ⁻¹ , de filmes de TiO ₂ eletrossintetizados em diferentes potenciais e aquecidos a 400 °C.	75
Figura 25 Ajustes dos espectros Raman de filmes de TiO ₂ (400 °C) eletrossintetizados (a) em diferentes potenciais, evidenciando a posição das curvas ajustadas para bruquita; e (b) em -1,10 V _{SCE} , para anatase e bruquita.	76
Figura 26 Espectros Raman de filmes de TiO ₂ eletrossintetizados em diferentes potenciais e aquecidos a 600 °C.	78
Figura 27 Espectros Raman, na região entre 120 cm ⁻¹ e 210 cm ⁻¹ ,	

de filmes de TiO_2 eletrossintetizados em diferentes potenciais e aquecidos a 600 °C.	78
Figura 28 Ajustes da região inicial dos espectros para diferentes potenciais (600 °C), evidenciando a posição dos picos ajustados para (a) anatase e (b) bruquita.	80
Figura 29 Espectros Raman de filmes de TiO_2 eletrossintetizados em diferentes potenciais e aquecidos a 700 °C.	80
Figura 30 Espectros Raman, na região entre 120 e 210 cm^{-1} de filmes de TiO_2 eletrossintetizado em diferentes potenciais e aquecidos a 700 °C.	81
Figura 31 Ajustes da região inicial dos espectros para diferentes potenciais (700 °C), evidenciando a posição dos picos ajustados para (a) anatase e (b) bruquita.	82
Figura 32 Difratogramas de raios-x dos filmes eletrossintetizados em diversos potenciais e aquecidos a (b) 600 °C e (c) 400 °C. Os difratogramas encontram-se deslocados verticalmente para melhor visualização.	84
Figura 33 Deconvolução do pico em torno de $2\theta = 25,3^\circ$, para os difratogramas dos filmes eletrossintetizados em (a) -0,95 V_{SCE} , (b) -1,01 V_{SCE} e (c) -1,10 V_{SCE} , e aquecidos a 600 °C.	86
Figura 34 Deconvolução do pico em torno de $2\theta = 25,3^\circ$, para os difratogramas dos filmes eletrossintetizados em (a) -0,95, (b) -1,01 e (c) -1,10 V_{SCE} , e aquecidos a 400 °C.	87
Figura 35 Variação do tamanho dos cristalitos para a fase anatase com o potencial de eletrossíntese dos filmes de TiO_2 aquecidos a 400 °C e 600 °C.	88
Figura 36 Imagens de MEV dos filmes de TiO_2 eletrossintetizados em diversos valores de potencial e aquecidos a 600 °C.	92
Figura 37 Imagens de MEV dos filmes de TiO_2 eletrossintetizados em -0,95 V_{SCE} e aquecidos a 400 °C nos modos de (a) elétrons secundários - SE e (b) elétrons retroespalhados - BSE.	93
Figura 38 Imagens de MEV dos filmes de TiO_2 eletrossintetizados em (a) -0,95 V_{SCE} , (b) -1,01 V_{SCE} e (c) -1,10 V_{SCE} e aquecidos a 400 °C (esquerda), 600 °C (centro) e 700 °C (direita).	94
Figura 39 Espectros de transmissão dos filmes eletrossintetizados em diversos potenciais (em V_{SCE}) e aquecidos a 600 °C.	96
Figura 40 Gráficos de (a) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ e (b) $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia da radiação incidente, $h\nu$, para filmes eletrossintetizados em diferentes potenciais e aquecidos a 600 °C.	97

Figura 41 Gráficos de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ e $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia da radiação incidente, $h\nu$, para filmes eletrossintetizados em (a) -0,97 e (b) -1,10 V _{SCE} , e aquecidos a 600 °C.....	98
Figura 42 Variação dos valores de E_g com o potencial de eletrossíntese dos filmes de TiO ₂ aquecidos a 600 °C. A linha tracejada indica o valor do potencial do pico de voltametria.	98
Figura 43 Gráficos de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ e $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia da radiação incidente, $h\nu$, para filmes eletrossintetizados em (a) -0,97, (b) -0,99 e (b) -1,01 V _{SCE} , e aquecidos a 400 °C, 600 °C e 700 °C.	100
Figura 44 Variação dos valores de <i>gap</i> com a temperatura de tratamento térmico para filmes de TiO ₂ eletrossintetizados em três potenciais.	100
Figura 45 Difração de raios-x por um sólido cristalino. Os pontos representam os átomos ou moléculas do sólido e as linhas pontilhadas os planos cristalinos. Os raios 1 e 2 pertencem ao feixe de raios-x. Adaptado de (CULLITY, 1978).	114
Figura 46 Esquema do difratômetro de raios-x. O feixe é gerado no tubo T, incide no ponto O do cristal C, e o feixe difratado é coletado pelo detetor D. O ângulo entre a direção do feixe transmitido e a direção do feixe refratado é 2θ . Fonte: (CULLITY, 1978).	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TiO ₂	Dióxido de titânio.....	25
E_g	Energia da banda de energia proibida (<i>gap</i>).....	28
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> , óxido de estanho-índio.....	31
SHE	<i>Standard Hydrogen Electrode</i> , eletrodo padrão de hidrogênio.....	32
WE	<i>Working Electrode</i> , eletrodo de trabalho.....	34
CE	<i>Counter Electrode</i> , contra-eletrodo.....	34
RE	<i>Reference Electrode</i> , eletrodo de referência.....	34
NO ₃ ⁻	Íon nitrato.....	38
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio.....	39
TiO(OH) ₂	Oxi-hidróxido de titânio.....	40
TiOSO ₄	Oxi-sulfato de titânio.....	58
KNO ₃	Nitrato de potássio.....	58
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio.....	58
SCE	<i>Saturated Calomel Electrode</i> , eletrodo de calomelano saturado.....	59
V _{SCE}	Potencial em relação ao SCE.....	59
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	61
SE	<i>Secondary Electrons</i> , elétrons secundários.....	61
BSE	<i>Backscattering Secondary Electrons</i> , elétrons secundários retroespalhados.....	61
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico.....	68

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 SOBRE O TiO_2	25
2.1 ESTRUTURA CRISTALINA	25
2.2 PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS	26
2.3 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DO TiO_2	30
3 ELETROSSÍNTESE DE TiO_2	31
3.1 REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO	31
3.2 INTERFACE ELETRODO/ELETROLITO	32
3.3 CÉLULA ELETROQUÍMICA	33
3.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA	34
3.5 ELETROSSÍNTESE POTENCIOSTÁTICA	36
3.6 ELETROSSÍNTESE DE TiO_2	38
4 ESPECTROSCOPIA RAMAN	43
4.1 ASPECTOS GERAIS SOBRE ESPALHAMENTO RAMAN: MODOS VIBRACIONAIS	43
4.2 ASPECTOS GERAIS SOBRE ESPALHAMENTO RAMAN: REGRA DE SELEÇÃO	45
4.3 ESPALHAMENTO RAMAN EM CRISTAIS: TiO_2	49
4.4 MICRO-ESPECTROSCOPIA RAMAN	51
5 MATERIAIS E MÉTODOS	57
5.1 SÍNTESE DOS FILMES DE TiO_2	57
5.1.1 Preparação dos eletrodos	57
5.1.2 Solução eletrolítica	58
5.1.3 Voltametria e Preparação dos filmes	59
5.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL: FASES CRISTALINAS	60
5.2.1 Micro-espectroscopia Raman	60
5.2.2 Difração de Raios-x	60
5.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	61
5.4 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA: TRANSMISSIVIDADE E ESTIMATIVA ÓPTICA DE E_G	61
6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	63
6.1 ELETROSSÍNTESE	63
6.1.1 Voltametria da solução eletrolítica: influência do parâmetro temperatura do banho	63
6.1.2 Eletrossíntese: influência do potencial	66
6.2 FASE CRISTALINA	71

6.2.1 Micro-espectroscopia Raman	71
6.2.1.1 Tratamento térmico a 400 °C	74
6.2.1.2 Tratamento térmico a 600 °C	77
6.2.1.3 Tratamento térmico a 700 °C	79
6.2.2 Difração de raios-x	83
6.2.3 Dependência da estrutura cristalina dos filmes de TiO₂ com os parâmetros de síntese	89
6.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	91
6.4 TRANSMITÂNCIA: E_g VERSUS POTENCIAL DE ELE- TROSSÍNTESE	94
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	101
7.1 CONCLUSÕES	101
7.2 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	104
REFERÊNCIAS	105
APÊNDICE A – Difração de raios-x	113
APÊNDICE B – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	119
APÊNDICE C – Espectroscopia óptica	123

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a pesquisa em dispositivos fotovoltaicos teve grande impulso. Neste tipo de dispositivo, a absorção da energia solar possibilita reações químicas ou transformação dos materiais do dispositivo, resultando em energia elétrica (SMESTAD, 1998). Um dispositivo fotovoltaico deve executar duas funções: capturar fótons e separar cargas (SMESTAD, 1998). A eficiência do dispositivo depende das propriedades dos materiais que exercem essas funções. Ao incidir em um dispositivo, os fótons da luz solar devem ser capturados e possibilitar (direta ou indiretamente) a geração de um par elétron-buraco. Deve haver um campo elétrico intrínseco ao dispositivo que consiga separar esse par, e, em seguida, conduzir os elétrons a um circuito externo.

O primeiro dispositivo fotovoltaico foi desenvolvido na década de 1950 pelos Laboratórios Bell (SMESTAD, 1998). Essa primeira geração de dispositivos é baseada nas propriedades semicondutoras e fotosensíveis do silício (Si) cristalino: o mesmo material executa as duas funções básicas de uma célula solar. A partir de cálculos termodinâmicos, a eficiência máxima de conversão de energia solar em elétrica nesse tipo de dispositivo é de 31% (SHOCKLEY; QUEISSER, 1961).

O custo de produção de dispositivos da primeira geração é alto, devido à necessidade de alta cristalinidade do Si para a construção dos dispositivos. Com a segunda geração procurou-se, a partir da década de 1980, substituir o Si por outros semicondutores. Os filmes finos de Si amorfo ou policristalino e dos semicondutores CdTe e CuInSe₂ possibilitaram reduzir o custo de produção dos dispositivos fotovoltaicos, mas sua eficiência continuou semelhante à dos dispositivos da primeira geração, limitada, em dispositivos reais, a 15-20% (GREEN, 2003).

Neste contexto, surgiu a terceira geração de células solares, baseada em heterojunções p-n porosas e utilizando óxidos semicondutores, polímeros condutores ou eletrólitos líquidos, todos materiais abundantes e baratos (GRÄTZEL, 2004). As heterojunções porosas apresentam propriedades optoeletrônicas interessantes para células solares como, por exemplo: a combinação de diferentes materiais permite melhor aproveitamento da luz solar, através de absorção efetiva de regiões mais amplas do espectro solar, enquanto que a grande área superficial das junções aumenta a eficiência de conversão dos fótons em corrente elétrica (GRÄTZEL, 1999).

Um dos dispositivos mais promissores desta geração é a célula so-

lar sensibilizada por corante ou DSSC (*Dye-Sensitized Solar Cell*), para a qual se obteve 7,1-7,9% de eficiência em 1991 (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991). Em uma DSSC, a função de absorver fótons cabe a um corante (normalmente à base de rutênio, apesar de haver estudos com corantes orgânicos), e a função de separar e transportar os elétrons fotogerados até o eletrodo cabe a um semicondutor tipo n de alto valor de banda de energia proibida (*gap*), tal como o dióxido de titânio (TiO_2) ou o óxido de zinco (ZnO). O elétron que entra no dispositivo pelo outro eletrodo é restituído ao corante através de um eletrólito líquido.

Apesar das DSSCs já terem alcançado 10-11% de eficiência (RATTANAVORAVIPA; SAGAWA; YOSHIKAWA, 2008), o dispositivo apresenta algumas limitações técnicas. Por causa do eletrólito líquido, o dispositivo deve ser rígido e bem vedado. Já em células solares híbridas, por exemplo, o eletrólito líquido é substituído por um polímero que transporte buracos (ou seja, um polímero condutor tipo p). Polímeros como OMeTAD (BACH et al., 1998), Pani (SENADEERA et al., 2004) e P3HT (COAKLEY; MCGEHEE, 2003; RATTANAVORAVIPA; SAGAWA; YOSHIKAWA, 2008) já foram utilizados em dispositivos híbridos, os quais alcançaram eficiências entre 0,12% e 0,74% nos trabalhos citados. Esse tipo de célula apresenta muitas vantagens em relação às DSSCs, em especial o fato de não apresentar problemas de vazamento e de permitir a produção de células flexíveis.

Dentre os óxidos semicondutores mais comuns em DSSCs e células solares híbridas, TiO_2 e ZnO , o TiO_2 é o mais largamente utilizado. Ambos apresentam propriedades eletrônicas semelhantes (*gap* em torno de 3,2 eV e mesma posição da banda de condução). Apesar do ZnO apresentar maior mobilidade eletrônica (QUINTANA et al., 2007), o TiO_2 é mais estável nos processos eletroquímicos de uma DSSC, ao menos com os corantes utilizados até agora nestes dispositivos; daí a preferência pelo TiO_2 . Estudos comprovam que DSSCs fabricadas com o corante mais comum neste tipo de dispositivo (N719, um corante à base de rutênio) têm eficiência maior com TiO_2 do que com ZnO (QUINTANA et al., 2007).

O TiO_2 é um óxido de coloração branca, inerte, não tóxico, cuja preparação em pequenas partículas é fácil e de baixo custo, e que absorve na região ultravioleta do espectro eletromagnético (KALYANASUNDARAM; GRÄTZEL, 1998). Em DSSCs, são utilizados filmes finos deste material, com espessuras de 1,2 μm (KARUPPUCHAMY et al., 2002), 4,2 μm (BACH et al., 1998) e 10 μm (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991), por exemplo. Para cada combinação de materiais em uma DSSC existe uma espessura ótima dos filmes de TiO_2 , para que sua resistência elétrica e a

probabilidade de recombinação das cargas não provoquem o decréscimo da eficiência do dispositivo (KALYANASUNDARAM; GRÄTZEL, 1998). Há diversas técnicas físicas e químicas de preparação de filmes finos de TiO_2 , tais como *sputtering* (CANTAO; CISNEROS; TORRESI, 1994), deposição de vapor químico (CVD, *Chemical Vapor Deposition*) (BOSCH-LOO; GOOSSENS; SCHOONMAN, 1997), sol-gel (STATHATOS; CHEN; DIONYSIOU, 2008) e eletrossíntese (KARUPPUCHAMY et al., 2002). Muitos autores observaram que as propriedades ópticas, eletrônicas, estruturais e morfológicas do TiO_2 são fortemente dependentes do processo de síntese usado na preparação do filme (REYES-CORONADO et al., 2008; CHEN; MAO, 2007).

O TiO_2 apresenta três fases cristalinas principais: bruquita, anatase e rutilo. Diferentes autores observaram que a predominância de uma fase cristalina no TiO_2 influencia diretamente o valor de condutividade elétrica, a característica morfológica e as propriedades ópticas (absorção e transmissão da luz) (ULRIKE; DIEBOLD, 2003; REYES-CORONADO et al., 2008), alterando a qualidade do filme para utilização em células solares. Em partículas de diâmetro abaixo de 14 nm, por exemplo, a fase anatase é termodinamicamente mais estável que as outras, apresentando acentuada fotoatividade (LI et al., 2005; ORENDORZ et al., 2006). Park, van de Lagemaat e Frank mostraram que uma DSSC baseada em anatase é mais eficiente que uma baseada em rutilo (PARK; LAGEMAAT; FRANK, 2000).

Em resumo, para aplicação em DSSCs e dispositivos híbridos, as características desejáveis para um filme de TiO_2 são: (i) apresentar fase anatase e não fase rutilo, (ii) ter porosidade otimizada, de forma que a alta área superficial proporcione melhor absorção do corante e do condutor de buracos, (iii) apresentar rede nanoparticulada que permita a percolação dos elétrons injetados na interface TiO_2 /corante até o eletrodo (KALYANASUNDARAM; GRÄTZEL, 1998; KARTHIKEYAN M. THELAKKAT, 2006).

O Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LabSiN) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) vem, nos últimos 3 anos, trabalhando na otimização de materiais para aplicação em células solares híbridas. O objetivo final é nanoestruturar o filme de TiO_2 preparando cristais fotônicos, que são estruturas regulares de poros ordenados que, por sua geometria, impedem a propagação da luz (para alguns comprimentos de onda) em determinadas direções. Esse tipo de estrutura permite melhorar a absorção da luz (aprisionando fótons) e aumentar a área superficial do filme; sua utilização pode contribuir para a eficiência do dispositivo (MIHI; LOPEZ-ALCARAZ; MIGUEZ, 2006;

NISHIMURA et al., 2003; RODRIGUEZ et al., 2007). Desta forma, a preparação e caracterização do TiO_2 é uma das linhas de pesquisa do LabSiN (CAMPOS et al., 2011).

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é estudar a influência dos parâmetros durante o processo de eletrossíntese (KARUP-PUCHAMY et al., 2002; MIAO et al., 2002) sobre as propriedades cristalinas, eletrônicas e ópticas dos filmes de TiO_2 resultantes. Para isto, as duas etapas da produção dos filmes devem ser bem controladas: (i) eletrossíntese catódica do gel $\text{TiO}(\text{OH})_2$ e (ii) tratamento térmico do gel para obtenção de TiO_2 cristalino.

O processo de eletrossíntese foi inicialmente desenvolvido por grupos interessados em utilizar os filmes de TiO_2 como uma cerâmica (ZHITOMIRSKY, 1996) ou em dispositivos eletrocromicos (NATARAJAN; NOGAMI, 1996). Para a utilização de filmes de TiO_2 em células solares, esse processo apresenta diversas vantagens: seu custo é baixo, permite o controle da espessura dos filmes produzidos e resulta em um material policristalino com cristalitos, em geral, da ordem de 20 nm. Um material policristalino é formado por regiões monocristalinas ou domínios cristalinos, onde a rede não apresenta defeitos. No entanto, as fronteiras desses domínios apresentam pequenos defeitos que modificam a orientação da rede entre um domínio e seu vizinho. Tais fronteiras atrapalham o transporte dos portadores, diminuindo a condutividade do material. Como o tamanho dos cristalitos está associado ao tamanho dos domínios, cristalitos maiores melhoram a condutividade do material, o que conseqüentemente, deve aumentar a eficiência de células solares produzidas com esses filmes. Portanto, nosso objetivo é preparar um material que apresente cristalitos maiores, aproximando-se da monocristalinidade.

Antes de nanoestruturar o TiO_2 , no entanto, é necessário caracterizar o material sintetizado. Dada a importância da fase cristalina e da porosidade de filmes de TiO_2 em células solares, faz-se necessário o mapeamento dos parâmetros de eletrossíntese e de tratamento térmico que produzam filmes com as características desejadas. A relação das fases cristalinas com a temperatura de tratamento térmico já foi estudada (no LabSiN) por (CAMPOS et al., 2011): os filmes aquecidos a 200 °C, 400 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C mostraram a coexistência das fases anatase e bruquita, e a ausência da fase rutilo. Dando continuidade a este estudo, o objetivo do presente trabalho é estudar a dependência das propriedades estruturais, morfológicas, eletrônicas e ópticas de filmes de TiO_2 com os parâmetros da síntese eletroquímica, tais como

temperatura do banho eletrolítico e potencial de eletrossíntese¹.

Para a caracterização estrutural, foram utilizadas duas técnicas: a micro-espectroscopia Raman², que permite obter informações sobre a estrutura cristalina dos filmes com resolução lateral de 10 μm e, como técnica complementar, foi utilizada a difração de raios-x³. O controle da morfologia dos filmes fabricados foi feito com o auxílio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV)⁴. A caracterização óptica das amostras foi realizada através da técnica de espectroscopia óptica na região do UV-visível⁵.

Esta dissertação está estruturada em sete capítulos. O presente capítulo apresentou uma introdução do objeto de estudo deste trabalho, bem como sua motivação e objetivo. O Capítulo 2 reúne algumas das propriedades físicas do semicondutor TiO_2 observadas neste estudo e também alguns métodos de síntese do material. No Capítulo 3, o processo de eletrossíntese do TiO_2 é apresentado a partir de alguns conceitos de eletroquímica. No Capítulo 4, aborda-se os conceitos fundamentais da principal técnica de caracterização aqui utilizada, a micro-espectroscopia Raman. O Capítulo 5 reúne os procedimentos experimentais utilizados para a síntese dos filmes e para sua caracterização estrutural, morfológica e óptica. Os resultados das caracterizações são apresentados e discutidos no Capítulo 6; e o Capítulo 7 encerra o texto com a apresentação das conclusões do estudo e suas perspectivas futuras.

¹Toda a síntese foi realizada no LabSiN.

²O equipamento pertence ao LabMat (Lab. Interdisciplinar de Materiais), da Eng. Mecânica/UFSC.

³Com o equipamento multiusuário pertencente ao LDRX (Lab. de Difração de Raios-x), da Física/UFSC.

⁴Com o equipamento do LCM (Lab. de Caracterização Micro-estrutural), da Eng. Mecânica/UFSC.

⁵Caracterização realizada no LSA (Lab. de Sistemas Anisotrópicos), da Física/UFSC.

2 SOBRE O TiO_2

O dióxido de titânio (TiO_2) é um composto inorgânico, de baixo custo e inócuo, largamente utilizado em diversas aplicações como: pigmento branco em tintas, bloqueador solar em cosméticos e agente promotor da biocompatibilidade em implantes ósseos (ULRIKE; DIEBOLD, 2003; CHEN; MAO, 2007). Em 1972, Fujishima e Honda (1972) descobriram que um eletrodo de TiO_2 , sob luz ultravioleta, atuava como catalisador para a hidrólise da água. Desde então, a pesquisa sobre a fotoatividade deste material tem levado a aplicações que incluem desde dispositivos fotovoltaicos e fotocatalisadores a dispositivos foto/eletrocromicos e sensores (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991; KALYANA-SUNDARAM; GRÄTZEL, 1998; LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995).

Para explorar a fotoatividade do TiO_2 , normalmente é preciso um material cristalino, seja em partículas ou em filmes, com tamanho/espessura e morfologia adequados a cada tipo de aplicação (OH-TANI; OGAWA; NISHIMOTO, 1997). Filmes finos de TiO_2 são o objeto de estudo do presente trabalho. Este capítulo trata de algumas das propriedades físicas deste material que serão utilizadas para caracterizar os filmes produzidos. A Seção 2.1 trata das propriedades estruturais do TiO_2 e a Seção 2.2 de algumas de suas propriedades optoeletrônicas. A Seção 2.3 encerra o capítulo listando alguns métodos para a síntese de TiO_2 .

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA

O TiO_2 apresenta três fases cristalinas principais: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica). Outras fases também podem ocorrer quando o TiO_2 é sintetizado em condições extremas de temperatura e/ou pressão, mas as três fases aqui mencionadas apresentam maiores potencialidades para as atuais aplicações do TiO_2 (ULRIKE; DIEBOLD, 2003).

A Figura 1 mostra as células unitárias dessas três fases. No TiO_2 cristalino, um átomo de titânio (Ti) está rodeado por seis átomos de oxigênio (O) localizados nos vértices de um octaedro levemente distorcido. O grau de distorção dos octaedros e a posição relativa entre eles caracteriza cada fase cristalina, conforme mostra a Figura 2. As diferenças estruturais entre as três fases podem ser descritas a partir das distâncias interatômicas Ti-Ti e Ti-O e de quantos vizinhos cada

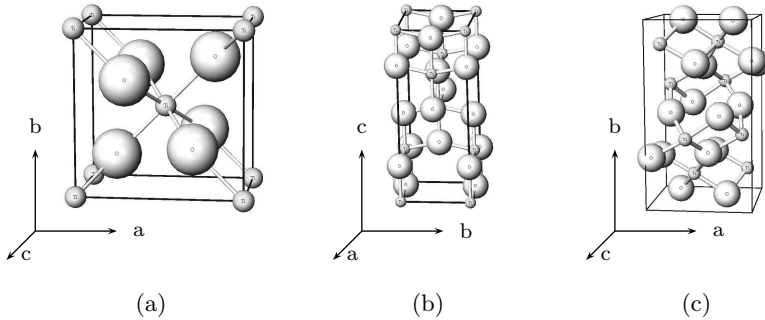


Figura 1: Células unitárias das três principais fases cristalinas do TiO_2 : (a) rutilo, (b) anatase e (c) bruquita. As esferas maiores representam os átomos de O e as menores os átomos de Ti.

octaedro possui (ULRIKE; DIEBOLD, 2003; CHEN; MAO, 2007).

As fases bruquita e anatase são termodinamicamente menos estáveis que a fase rutilo. Diversos trabalhos mostram que essas duas fases são convertidas em rutilo com o aumento da temperatura (ORENDORZ et al., 2006; BERSANI et al., 1998; DJAOUED et al., 2004). A diferente organização dos octaedros dentro das células unitárias altera a estrutura eletrônica de bandas e a densidade de massa para cada uma destas fases. A Tabela 1 reúne os parâmetros de rede e a densidade das fases anatase, bruquita e rutilo, bem como algumas propriedades optoeletrônicas do TiO_2 , que serão abordadas na seção seguinte.

2.2 PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS

O TiO_2 cristalino é um óxido semicondutor. Em um material semicondutor, os níveis de energia permitidos em cada átomo ou molécula da rede sobrepõem-se numa estrutura de bandas, como mostra a Figura 3 (SZE, 1981). Essa sobreposição determina duas bandas importantes para o comportamento físico de um semicondutor: a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Nessa figura, as áreas hachuradas representam as bandas e o eixo vertical a energia dos níveis, sendo E_V a energia do último nível da BV e E_C a energia do primeiro nível da BC.

Um semicondutor intrínseco é aquele em que a BV encontra-se ocupada até o seu último nível, e em que a BC encontra-se completamente vazia. Entre estas bandas, existe uma banda de energia proibida

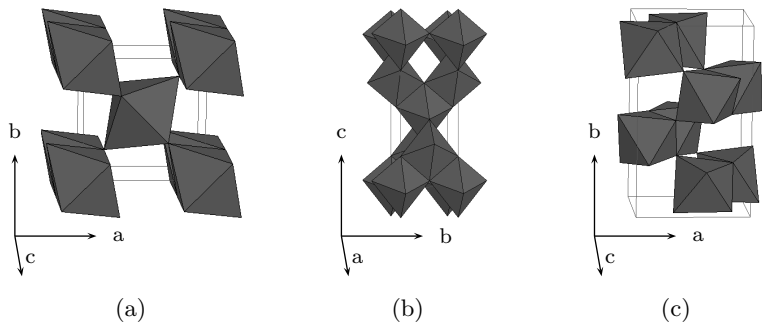


Figura 2: Células unitárias das três principais fases cristalinas do TiO₂: (a) rutilo, (b) anatase e (c) bruquita; destacando o posicionamento relativo dos octaedros. Fonte: (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004).

(*gap*), onde, no semiconductor intrínseco, como mostra a Figura 3 (a), não há níveis energéticos. Uma outra maneira de estudar a estrutura de bandas é observando a densidade de estados ou níveis energéticos, $N(E)$, para cada valor de energia. O gráfico à direita, na Figura 3 (a),

Tabela 1: Algumas propriedades do TiO₂ ^a

Fase	Sistema	Parâmetros de rede (nm)		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Rutilo	Tetragonal	0,4584	-	0,2953
Anatase	Tetragonal	0,3733	-	0,937
Bruquita	Romboédrico	0,5436	0,9166	0,5135

Fase	Densidade (kg/m ³)	Mobilidade		
		eletrônica, μ (cm ² /V s)	E_g (indireto) ^b (eV)	E_g (direto) ^c (eV)
Rut.	4230	1	3,00	3,37
An.	3830	10	3,21	3,53
Bru.	4170		3,13	3,56

^aTodos os valores foram retirados de (ULRIKE; DIEBOLD, 2003), a não ser os valores de E_g .

^bRetirados de (REYES-CORONADO et al., 2008).

^cRetirados de (REYES-CORONADO et al., 2008).

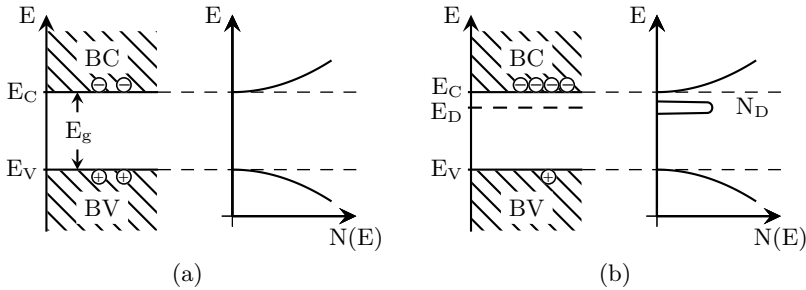


Figura 3: Estrutura de bandas e densidade de estados $N(E)$ para (a) um semiconductor intrínseco e (b) um semiconductor tipo n, como o TiO_2 , em equilíbrio térmico. Fonte: (SZE, 1981).

mostra que, dentro da banda de energia proibida, $N(E)$ é nula para um semiconductor intrínseco. Quando um elétron da banda de valência adquire energia suficiente (maior que a energia E_g do *gap*) e consegue alcançar a banda de condução, deixa um buraco na banda de valência, e um campo elétrico aplicado ao semiconductor é capaz de separar esse par elétron-buraco. Dessa forma, é possível que o semiconductor conduza corrente elétrica (KITTEL, 1996; SZE, 1981).

A alteração da estrutura eletrônica de um semiconductor, através de substituição de alguns dos átomos da rede por outros com número atômico diverso, por exemplo, pode resultar no aparecimento de níveis energéticos dentro da banda de energia proibida. A Figura 3 (b) apresenta a estrutura de bandas de um semiconductor em que níveis energéticos com energia em torno de E_D foram criados, próximos à banda de condução. O mesmo fato pode ser observado a partir do gráfico que apresenta a densidade de estados $N(E)$, onde um número N_D de estados foram criados dentro da banda de energia proibida. Os elétrons que ocupam estes estados eletrônicos têm maior probabilidade de serem promovidos à banda de condução do que aqueles da banda de valência. Quando ocorre essa promoção, o elétron pode ser drenado do material por um campo elétrico, mas o buraco que fica no nível de energia E_D não pode. Dessa forma, facilita-se a promoção dos elétrons e seu transporte pelo semiconductor, o mesmo não ocorrendo para os buracos. Por isso, um semiconductor deste tipo, que consegue transportar mais facilmente cargas negativas do que positivas, é chamado de semiconductor tipo n. Quando os níveis energéticos aparecem próximos à banda de valência, o semiconductor comporta-se de forma contrária: transporta mais facilmente cargas positivas do que negativas, e, assim,

é chamado de semicondutor tipo p.

Do ponto de vista estrutural, um material semicondutor intrínseco é formado apenas pelos átomos que constituem suas células unitárias, e sua rede cristalina não apresenta defeitos. Quando a rede apresenta defeitos ou sítios atômicos são ocupados por átomos diferentes do que os constituintes do material, níveis energéticos podem ser criados dentro da banda de energia proibida. Caso estes níveis encontrem-se próximos à banda de condução, eles atuarão como doadores de elétrons e fica mais provável que o material conduza elétrons (ver Figura 3 (b)). Ou seja, o material torna-se um semicondutor tipo n. Caso os novos níveis encontrem-se próximos à banda de valência, atuarão como aceptadores de elétrons, e será mais provável que o material conduza buracos, tornando-se um semicondutor tipo p.

Naturalmente, a estrutura do TiO_2 cristalino apresenta defeitos, em geral associados à não-estequiometria, isto é, quando a proporção entre átomos de Ti e de O não é exatamente 1:2, mas algo bem próximo a isso (SEEBAUER; KRATZER, 2009). Usualmente, a rede cristalina apresenta excesso de átomos de Ti em algumas regiões e vacâncias de átomos de O em outras, resultando na presença de sítios onde localizam-se espécies Ti^{3+} , que atuam como doadoras de elétrons. Estes defeitos dão ao TiO_2 o caráter de semicondutor tipo n (CARP; HUISMAN; RELER, 2004; SEEBAUER; KRATZER, 2009).

Em materiais semicondutores, a promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução pode ocorrer através da absorção de um fóton, de forma direta ou indireta. Quando o fóton absorvido tem exatamente a energia E_g , a transição é direta. Quando a energia do fóton é diferente de E_g e um fônon¹ participa da promoção do elétron, a transição é indireta. O TiO_2 na fase anatase ou rutilo é um semicondutor indireto, pois as transições indiretas ocorrem com maior frequência do que as diretas (REYES-CORONADO et al., 2008). Quanto à fase bruquita, Reyes-Coronado et al. (2008, p. 4) afirma que “não há consenso se são as transições diretas ou indiretas que dominam a resposta óptica do material” (tradução do autor).

Como mencionado na Seção 2.1, a estrutura eletrônica de bandas depende da posição dos átomos dentro da célula unitária do semicondutor. Dessa forma, as fases cristalinas anatase, bruquita e rutilo do TiO_2 apresentam estruturas eletrônicas diferentes e, conseqüentemente, diferentes propriedades eletrônicas. Ou seja, valores de E_g e mobilidade eletrônica, por exemplo, podem variar para diferentes fases. A Tabela 1, já apresentada na Seção 2.1, reúne valores de E_g e mobilidade

¹Quasi-partícula associada à vibração da rede cristalina; ver (KITTEL, 1996).

eletrônica para as três principais fases cristalinas do TiO_2 .

2.3 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DO TiO_2

Conforme resumido na Tabela 1, as propriedades eletrônicas do TiO_2 dependem da fase cristalina em que ele se encontra. Por sua vez, a estrutura cristalina do TiO_2 é fortemente dependente do método de preparação do material.

A fase rutilo pode ser obtida por praticamente qualquer método de síntese, em especial aqueles nos quais o TiO_2 é sintetizado como um cristal 3D (*bulk*). Em geral, métodos de síntese que dependem de fases líquidas resultam em TiO_2 na fase anatase (REYES-CORONADO et al., 2008). Nesses métodos, a formação do material a partir de nanopartículas de até 30 nm favorece esta fase, que é termodinamicamente mais estável nessas condições, por apresentar menor energia superficial quando comparada às fases bruquita e rutilo (REYES-CORONADO et al., 2008). A fase bruquita é mais difícil de sintetizar, mas há trabalhos que relatam a obtenção de TiO_2 , a partir de métodos líquidos, com praticamente 100% de fase bruquita (OHNO et al., 2011; HU et al., 2009).

Podemos separar os métodos de preparação do TiO_2 em dois grandes grupos (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004):

1. métodos líquidos: precipitação, método solvotérmico, sol-gel, combustão e síntese eletroquímica;
2. métodos gasosos: deposição de vapor químico (CVD) ou físico (PVD), *spray pyrolysis*, *sputtering* e epitaxia de feixe molecular.

Dentre esses métodos, a síntese eletroquímica ou eletrossíntese apresenta diversas vantagens em relação às demais. Além de ser um método de custo reduzido, eficiente e relativamente simples, a eletrossíntese “permite o controle da quantidade de material depositado e também das propriedades estruturais associadas a variáveis físicas (temperatura, regime de eletrólise) e químicas (composição da solução eletrolítica) do processo de deposição” (DZIEWONSKI; GRZESZCZUK, 2009, p. 4045) (tradução do autor). Outra vantagem é a possibilidade de deposição de TiO_2 independentemente da morfologia dos substratos. Filmes são depositados em substratos lisos (KARUPPUCHAMY et al., 2002), enquanto substratos porosos permitem a deposição de nanofios ou nanotubos (MIAO et al., 2002).

A eletrossíntese foi o método de síntese adotado para o estudo aqui relatado; o Capítulo 2 será a ele dedicado.

3 ELETROSSÍNTESE DE TiO_2

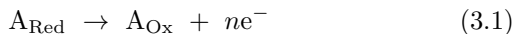
A eletroquímica é um ramo da química que estuda as correlações entre processos químicos e elétricos que ocorrem em uma interface entre diferentes fases químicas, em geral um material condutor de elétrons (eletrodo) e um condutor iônico (eletrólito) (BARD; FAULKNER, 2001). Em sistemas eletroquímicos, são importantes os processos e fatores que alteram o transporte de carga através dessa interface. Entre estes fatores, a aplicação de uma diferença de potencial entre as duas fases permite a utilização tecnológica da eletroquímica na síntese de materiais sobre a superfície do eletrodo, em procedimentos como a eletrodeposição, a galvanoplastia e a eletrossíntese (BARD; FAULKNER, 2001).

Nas duas primeiras seções deste capítulo, os conceitos sobre eletroquímica necessários à compreensão do processo de eletrossíntese do TiO_2 sobre ITO (*Indium Tin Oxide*, óxido de estanho-índio) serão brevemente apresentados. As Seções 3.3, 3.4 e 3.5 descrevem as técnicas eletroquímicas utilizadas neste trabalho. A última seção trata especificamente do processo de eletrossíntese do TiO_2 .

3.1 REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO

A transferência de carga através de uma interface eletrodo/eletrólito promove reações químicas que são tratadas em eletroquímica como semi-reações de oxidação e redução da seguinte maneira:

- semi-reação de oxidação da espécie A_{Red} :



- semi-reação de redução da espécie B_{Ox} :



onde n elétrons (e^-) estão envolvidos em cada semi-reação.

Para cada par de espécies Ox-Red (ou simplesmente par redox) na natureza, é necessário que a interface tenha uma energia mínima para a ocorrência dessas reações (BARD; FAULKNER, 2001). Essa energia está associada à diferença de potencial ΔV entre eletrodo e eletrólito, e o potencial mínimo para a ocorrência da reação é o chamado potencial de oxi-redução ou potencial redox (V_{redox}).

O valor de V_{redox} depende de vários fatores, tais como concentração iônica, temperatura T do processo e afinidade química. Essas dependências estão resumidas na equação de Nernst (BARD; FAULKNER, 2001; MEMMING, 2001):

$$V_{\text{redox}} = V_{\text{redox}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right), \quad (3.3)$$

onde a_{ox} e a_{red} são as atividades químicas¹ das espécies Ox e Red, respectivamente, V_{redox}^0 é o potencial redox quando $a_{\text{ox}} = a_{\text{red}}$, R é a constante dos gases ideais e F é a constante de Faraday.

No entanto, diferença de potencial é uma grandeza relativa, e por isso é necessário a comparação deste valor com uma escala eletroquímica padrão de potenciais. A escala padrão aceita pela comunidade científica é a escala do eletrodo-padrão de hidrogênio (SHE, *Standard Hydrogen Electrode*), no qual ocorre a seguinte reação (BARD; FAULKNER, 2001):



É acordado que essa reação ocorra a potencial nulo, e a diferença de potencial para a ocorrência de qualquer outra semi-reação é referenciada em relação a ela.

Com o conhecimento dos potenciais de oxidação (redução) de determinado íon presente em um eletrólito, o controle da diferença de potencial ΔV permite o controle da taxa com que a reação ocorre.

3.2 INTERFACE ELETRODO/ELETRÓLITO

Eletrodo e eletrólito são fases com diferentes propriedades de transporte de carga. Quando a interface eletrodo/eletrólito é formada, as cargas em cada lado da interface devem se equilibrar. Esse equilíbrio traduz-se em uma diferença de potencial elétrico de equilíbrio V_{eq} entre eletrodo e eletrólito, que é característico daquela interface em particular, e que determina o sentido e a velocidade das reações eletroquímicas ocorridas ali.

Na fase eletrolítica da interface, os íons presentes na solução ordenam-se em camadas (BARD; FAULKNER, 2001; MEMMING, 2001). A Figura 4 mostra essas camadas para o caso em que elétrons acumulam-

¹A atividade química da espécie i é definida como $a_i = \gamma_i c_i$, sendo γ_i o coeficiente de atividade e c_i a concentração iônica da espécie i .

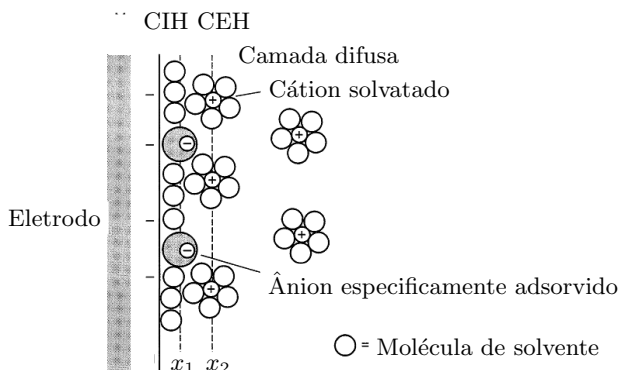


Figura 4: Modelo para a região das camadas em uma interface eletrodo/eletrólito com ânions especificamente adsorvidos. Adaptado de (BARD; FAULKNER, 2001).

se na fase do eletrodo. A dupla camada de Helmholtz é composta pela camada interna de Helmholtz (CIH, onde estão íons do eletrólito especificamente adsorvidos na superfície do eletrodo), com extensão x_1 , e pela camada externa de Helmholtz (CEH, onde se localizam os íons solvatados mais próximos ao eletrodo), com extensão x_2 . Cada uma dessas duas camadas é formada praticamente por um único plano iônico. A alta concentração de íons em cada um destes planos leva a dupla camada a atuar como um capacitor de placas paralelas (MEMMING, 2001). Na camada difusa estão os íons solvatados que ainda interagem eletrostaticamente com as cargas do eletrodo, mas que não estão organizados em um plano porque agitações térmicas competem com a interação eletrostática. Essa camada estende-se da CEH até o *bulk* (volume) do eletrólito. O *bulk* do eletrólito é a região onde não há influência da interface eletrodo/eletrólito.

3.3 CÉLULA ELETROQUÍMICA

Para conhecer a diferença de potencial V_{eq} e possibilitar processos químicos através da alteração da diferença de potencial entre eletrólito e eletrodo, não basta uma única interface eletrodo/eletrólito, pois medidas de diferença de potencial requerem dois eletrodos. Para

esse fim, é necessário conectar duas interfaces eletrodo/eletrólito através de um circuito externo pelo qual circulem elétrons e também por um meio eletrolítico pelo qual circulem íons, formando o que se chama de célula eletroquímica. Em uma das duas interfaces, ocorre uma semi-reação de redução, e na outra uma semi-reação de oxidação.

A Figura 5 mostra uma célula eletroquímica típica de procedimentos de eletrodeposição e eletrossíntese². Ali, há três eletrodos mergulhados no eletrólito:

- eletrodo de trabalho (WE, *Working Electrode*): é o eletrodo no qual ocorre a reação de interesse;
- contra-eletrodo (CE, *Counter Electrode*): é um eletrodo auxiliar, usualmente de material inerte (por exemplo, platina), utilizado para fechar o circuito de corrente;
- eletrodo de referência (RE, *Reference Electrode*): é um eletrodo que contém um par redox³ cujo potencial de oxi-redução em relação ao SHE é conhecido; o valor deste potencial não deve ser influenciado por variações na solução eletrolítica, tais como pH e concentração iônica.

Como o potencial padrão do eletrodo de referência (RE) é conhecido, ele é usado para medir a diferença de potencial ΔV entre o *bulk* do eletrólito e o eletrodo de trabalho (WE). Todos os eletrodos são conectados a um potenciostato, equipamento que aplica uma diferença de potencial entre o contra-eletrodo (CE) e o WE e, ao mesmo tempo, mede a diferença de potencial entre o WE e o RE. A configuração de três eletrodos permite acompanhar a diferença de potencial entre o WE e o *bulk* do eletrólito (através do RE) e a taxa de reação na interface WE/eletrólito e o transporte de massa iônica no eletrólito (através da corrente entre WE e CE) (BARD; FAULKNER, 2001).

3.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria é uma técnica de varredura linear do potencial ΔV , que pode fornecer informações acerca das reações que acontecem na interface WE/eletrólito (BARD; FAULKNER, 2001). Para tanto, acompanha-se como a corrente entre o CE e o WE é alterada com a

²Ver Seção 3.5.

³Ver Seção 3.1.

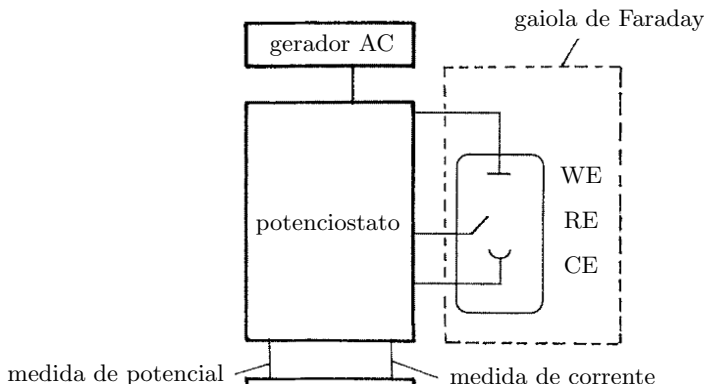


Figura 5: Esquema de uma célula eletroquímica típica. WE - eletrodo de trabalho, RE - eletrodo de referência e CE - contra-eletrodo. Adaptado de (MEMMING, 2001).

variação do potencial ΔV . A voltametria é cíclica quando a varredura do potencial é iniciada e finalizada no mesmo valor de potencial.

A Figura 6 (a) mostra uma curva típica de voltametria cíclica para um par WE/eletrolito no qual ocorre redução reversível de uma espécie Ox. A seta indica o sentido da varredura linear, que inicia em V_0 , vai até V_1 , e volta a V_0 . Com a diminuição do potencial, observa-se um aumento na corrente catódica, indicando o processo de redução da espécie Ox e obtenção da espécie Red. O valor de potencial em que este processo é iniciado é determinado pelas Equações 3.2 e 3.3. O consumo da espécie Ox provoca a diminuição de sua concentração próximo ao eletrodo e uma consequente diminuição na corrente catódica, até alcançar um estado estacionário, determinado pelo transporte de íons Ox desde o *bulk* do eletrólito até a superfície do eletrodo. Como resultado, a curva de voltametria apresenta um pico catódico, denominado de pico de redução da espécie Ox (BARD; FAULKNER, 2001). Ao alcançar o potencial V_1 , o sentido de varredura é invertido, e o potencial passa a aumentar, até que a corrente passa a ser anódica, indicando o processo de reoxidação da espécie Red e reobtenção da espécie Ox. O consumo da espécie Red provoca a diminuição de sua concentração próximo ao eletrodo e uma consequente diminuição na corrente anódica, até alcançar um estado estacionário. Como resultado, a curva de vol-

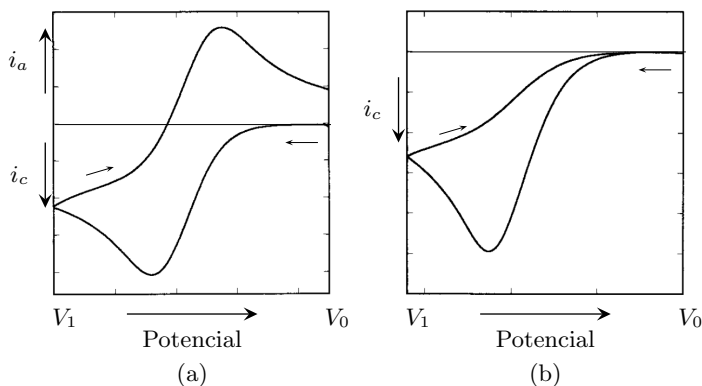


Figura 6: Voltametrias cíclicas para (a) uma redução reversível e (b) uma redução irreversível; i_a simboliza a corrente anódica e i_c a corrente catódica. Adaptado de (GOSSER, 1993).

tametria apresenta um pico anódico, denominado de pico de oxidação da espécie Red (BARD; FAULKNER, 2001).

Já a Figura 6 (b) mostra uma curva típica de voltametria cíclica para um par WE/eletrolito no qual ocorre redução irreversível de uma espécie Ox. A irreversibilidade do processo de redução é evidenciado pela ausência de um pico de oxidação. Novamente, a seta indica o sentido da varredura linear, que inicia em V_0 , vai até V_1 , e volta a V_0 .

Assim, uma curva de voltametria cíclica pode fornecer informações sobre reversibilidade de processos de redução e oxidação, bem como os valores de potencial necessários para o desencadeamento de cada um desses processos.

3.5 ELETROSSÍNTESE POTENCIOSTÁTICA: TRANSIENTE DE CORRENTE

A redução ou oxidação controlada de uma espécie química presente na solução eletrolítica é utilizada para o crescimento de depósitos na superfície de um eletrodo, desde que haja adsorção de alguma espécie resultante deste processo nessa superfície. Em procedimentos como a eletrodeposição e a galvanoplastia, é a espécie reduzida ou oxidada que fica adsorvida na superfície do eletrodo (BARD; FAULKNER, 2001).

Já a eletrossíntese consiste na síntese química de um material

promovida por condições eletroquimicamente estabelecidas (FISHER, 1996). Em outras palavras, a presença da espécie química resultante de um processo de redução (ou oxidação) promove as condições necessárias para que outras reações envolvendo espécies químicas contidas no eletrólito ocorram somente na interface eletrodo/eletrólito. Caso o material resultante da eletrossíntese fique adsorvido na superfície do eletrodo, este procedimento permite o crescimento de depósitos nesta superfície, de forma controlada.

Uma eletrossíntese normalmente é realizada por um processo galvanostático (a corrente constante) ou potencioestático (a potencial constante). O monitoramento da variação do potencial (corrente) com o tempo para o primeiro (segundo) desses processos fornece o transiente de potencial (corrente) (BARD; FAULKNER, 2001).

A Figura 7 ilustra uma curva de transiente de corrente de uma eletrossíntese potencioestática, tal como a eletrossíntese catódica do TiO_2 . É importante salientar que a corrente medida está associada a um processo de redução ou oxidação. Como a taxa de redução ou oxidação depende de muitos fatores, todos eles interferem na forma dessa curva. Para que haja eletrossíntese, é necessário escolher um potencial de módulo maior que V_{redox} . Assim que o potencioestato aplica o valor escolhido de potencial, os íons mais próximos à superfície do eletrodo de trabalho (WE) passam a ser consumidos pela reação eletroquímica, o que contribui para o aumento da corrente nos instantes iniciais. Após o consumo destes íons, íons do *bulk* do eletrólito devem chegar até o WE para que a reação continue, o que leva a um decréscimo da corrente e sua possível estabilização, quando os processos de difusão iônica e reação dos íons se equilibram. Aliado a isso, o processo de eletrossíntese começa a promover o crescimento do material na superfície do WE, formando depósitos localizados (núcleos) que aumentam sua área eletroativa e, por isso, contribuem para o aumento da corrente. Quando estes núcleos coalescem, a área eletroativa praticamente não varia mais e não há mais contribuição deste processo para a corrente medida.

A existência da dupla camada é responsável por um termo capacitivo para a corrente, e que decai nos instantes iniciais do processo⁴. A convolução dos três processos mencionados (alterações na quantidade de íons próximos à superfície do WE, variação da área eletroativa e

⁴Como visto na Seção 3.2, em especial na Figura 4, a dupla camada atua como um capacitor. O descarregamento desse capacitor contribui fortemente apenas nos instantes iniciais do processo de eletrossíntese, visto que a corrente capacitiva decai exponencialmente com o tempo.

corrente capacitiva) é responsável pela forma da curva de transiente de corrente da Figura 7 e pelo surgimento de um pico.

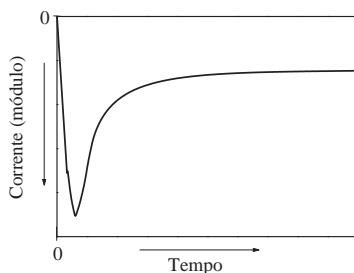


Figura 7: Transiente de corrente em um processo de eletrodeposição ou eletrossíntese potencioestática.

3.6 ELETROSSÍNTESE DE TiO_2

A eletrodeposição de óxidos tais como o TiO_2 não é trivial, pois as espécies que formarão o óxido não sofrem redução ou oxidação diretamente com os elétrons vindos do circuito externo. Essas espécies podem, porém, ser depositadas na superfície do eletrodo por mudanças locais de pH. Desta forma, é possível eletrossintetizar óxidos, desde que o produto da redução ou oxidação promovida pelo circuito externo seja o íon OH^- (DZIEWONSKI; GRZESZCZUK, 2009). Normalmente, é a hidrólise da água e/ou a redução do íon nitrato (NO_3^-) que promove a eletrossíntese de óxidos (ZHITOMIRSKY, 1996). No entanto, a instabilidade do nitrato de titânio, que poderia ser utilizado para preparar o eletrólito ou solução eletrolítica, e a não-solubilidade de outros sais inorgânicos de Ti^{4+} em solução aquosa dificultaram por algum tempo a eletrossíntese de TiO_2 (ZHITOMIRSKY, 1996).

A solução para esta limitação veio com o trabalho de Zhitomirsky (1996). Para a solução eletrolítica, a presença da espécie Ti^{4+} no complexo peroxo de titânio, solúvel e estável em água sob determinadas condições (SCHWARZENBACH; MUEHLEBACH; MUELLER, 1970), permitiu a eletrossíntese do hidrato de peroxo-titânio $\text{TiO}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ sobre platina. O TiO_2 cristalino foi obtido através de tratamento térmico a 400 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C (anatase), e 800 °C (anatase/rutilo) (ZHITOMIRSKY, 1996). Neste trabalho, a hidrólise catódica da água era a responsável pela produção de íons OH^- .

Natarajan e Nogami (1996) apresentaram um novo método, longo e trabalhoso, para a preparação da solução eletrolítica, com a introdução do íon NO_3^- (proveniente do ácido nítrico), eletrossintetizando com sucesso o gel $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sobre ITO. Foram produzidos filmes em três diferentes potenciais e, em todos os casos, a fase anatase foi obtida após tratamento térmico a 400 °C. Constatou-se que os diferentes potenciais influenciavam somente as propriedades optoeletrônicas (energia E_g da banda de energia proibida e transparência óptica, ou seja, transmitância) do filme de TiO_2 resultante.

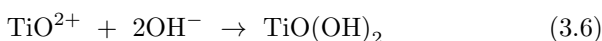
Karuppuchamy et al. (2002) simplificaram o processo de Natarajan e Nogami (1996), apresentando uma solução eletrolítica de fácil preparação. Nesta solução, o íon NO_3^- é proveniente do sal nitrato de potássio, e o peroxo complexo de titânio é consequência da solubilização do sal oxi-sulfato de titânio em água e peróxido de hidrogênio. Com esse processo, obteve-se o mesmo gel eletrossintetizado por Natarajan e Nogami (1996) e o filme de TiO_2 sobre ITO, resultante de tratamento térmico a 400 °C, apresentou somente a fase anatase.

O mecanismo da eletrossíntese de TiO_2 baseada nos trabalhos de Natarajan e Nogami (1996) e Karuppuchamy et al. (2002) é explicado como um processo sol-gel eletroquimicamente induzido (MIAO et al., 2002). A Figura 8 ilustra como o processo ocorre. Nessa figura, o ITO (WE) constitui o cátodo. As etapas do processo de eletrossíntese estão numeradas de 1 a 4, e a seta indica a sequência temporal da formação do filme. A espécie Ti^{+4} está presente na solução na forma de TiO^{2+} , que pode ser monomérica ou oligomérica (NATARAJAN; NOGAMI, 1996), e cuja estabilidade depende da razão molar $\text{Ti}^{+4}/\text{H}_2\text{O}_2$ (DZIEWONSKI; GRZESZCZUK, 2009) e do pH (ZHITOMIRSKY, 1996) da solução. Quando a solução é ácida, a dissolução do íon TiO^{2+} é favorecida, e por isso as soluções de eletrossíntese dos trabalhos citados tem pH baixo.

Na etapa 1 da Figura 8, a redução do nitrato NO_3^- no cátodo leva ao aumento do pH na interface eletrodo/eletrólito, segundo a reação (NATARAJAN; NOGAMI, 1996):



Lembrando que a solução é ácida, o aumento da concentração de íons OH^- próximo à interface promove um gradiente de pH entre esta região e o volume da solução. O aumento do pH eletroquimicamente induzido na superfície do cátodo leva à hidrólise do precursor TiO^{2+} (MIAO et al., 2002):



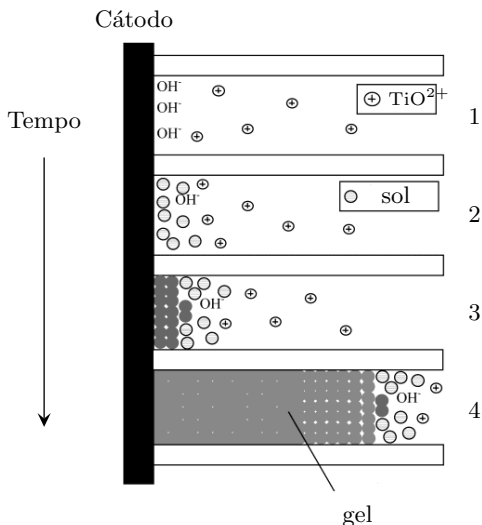
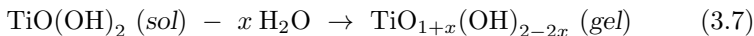


Figura 8: Esquema do processo de sol-gel eletroquimicamente induzido. Adaptado de (MIAO et al., 2002).

As moléculas de $TiO(OH)_2$ são insolúveis e, com o prosseguimento do processo eletroquímico, começam a conectar-se formando uma rede que fica adsorvida na superfície do cátodo (etapa 2) (MIAO et al., 2002). Esta rede de moléculas insolúveis fica dispersa no meio líquido, formando uma suspensão chamada *sol*⁵.

O processo eletroquímico prossegue, formando redes cada vez maiores, num processo conhecido por gelatinização (etapa 3). Como resultado, na etapa 4, obtém-se um *gel*⁶ de oxi-hidróxido de titânio (MIAO et al., 2002; KARUPPUCHAMY et al., 2002):



O *gel* resultante da eletrossíntese é desidratado através de tra-

⁵*Sol* é uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido (BRINKER; SCHERER, 1990).

⁶Um *gel* é formado por partículas sólidas dispersas em um meio líquido, desde que as partículas sejam grandes e próximas o suficiente para permitir caminhos que conectem uma extremidade a outra do *gel*, passando somente pelas partículas sólidas (BRINKER; SCHERER, 1990).

tamento térmico, e obtém-se TiO_2 cristalino (NATARAJAN; NOGAMI, 1996):



A influência da temperatura de tratamento térmico sobre a fase cristalina do TiO_2 eletrossintetizado sobre ITO através do mecanismo descrito acima foi estudada por Campos et al. (2011). Neste trabalho, o *gel* foi aquecido a temperaturas de 200 °C, 400 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C, e somente as fases anatase e bruquita foram identificadas. A coexistência das fases para diferentes temperaturas foi caracterizada por difração de raios-x e micro-espectroscopia Raman. Os autores observaram que a proporção de bruquita nos filmes cristalinos alcança um máximo para o tratamento térmico a 400 °C. O trabalho também evidenciou o potencial da micro-espectroscopia Raman como técnica de caracterização de filmes de TiO_2 eletrossintetizados. Os resultados daquele trabalho motivaram a escolha da técnica de micro-espectroscopia Raman como técnica principal de caracterização utilizada no trabalho relatado nesta dissertação.

4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O efeito Raman foi descoberto em 1928 pelos físicos indianos Raman e Krishnan (1928) e tem sua origem no espalhamento inelástico de fótons por um material. O efeito Raman ocorre devido à modificação da configuração vibracional de moléculas pela radiação incidente, que depende dos tipos de ligações entre átomos e moléculas. Assim, o efeito Raman pode fornecer informações sobre a estrutura molecular dos materiais.

A espectroscopia Raman consiste na detecção da luz espalhada por uma amostra na qual incide um feixe de luz monocromático, resultando em um espectro que associa a intensidade de fótons espalhados com sua frequência (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2002). É uma técnica não-destrutiva, com resolução lateral em escala micrométrica, e versátil, uma vez que pode ser utilizada em amostras líquidas, sólidas ou gasosas.

A sensibilidade desta técnica às diferentes estruturas moleculares da amostra é a característica que possibilita o seu uso na investigação da estrutura cristalina de materiais sólidos. A espectroscopia Raman foi a principal técnica de caracterização estrutural utilizada no presente estudo. As duas primeiras seções deste capítulo apresentam aspectos fundamentais para a descrição do efeito Raman; a terceira seção aborda o espalhamento Raman por cristais de TiO_2 ; e a última seção contempla o aparato experimental necessário à aquisição do espectro Raman de uma amostra.

4.1 ASPECTOS GERAIS SOBRE ESPALHAMENTO RAMAN: MODOS VIBRACIONAIS

Em qualquer dos três estados físicos da matéria, forças elásticas permitem que os átomos pertencentes a uma mesma molécula vibrem em torno de suas posições de equilíbrio. O sistema pode ser descrito a partir de um oscilador harmônico, sendo as frequências determinadas pelas massas atômicas e por constantes de força (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2002).

O oscilador harmônico clássico é composto por uma partícula de massa m e uma mola de constante de força K . O movimento da partícula é governado pela lei de Hooke:

$$F = -Kx = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (4.1)$$

onde x é a posição da partícula em relação à sua posição de equilíbrio no instante t . A solução temporal para a posição da partícula é:

$$x(t) = A \sin \omega t + B \cos \omega t \quad (4.2)$$

onde A e B são constantes e $\omega \equiv \sqrt{K/m}$ é a frequência angular da oscilação. A energia potencial da partícula é:

$$V(x) = \frac{1}{2}Kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \quad (4.3)$$

No entanto, uma molécula é um sistema que está no limite de validade da mecânica quântica. Desta forma, é necessário usar o oscilador harmônico quântico para uma descrição mais correta das vibrações de seus átomos (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2002).

O oscilador harmônico quântico (como, por exemplo, cada átomo de uma molécula) é um sistema sujeito a um potencial como o definido no último membro da Equação 4.3. A parte espacial $\psi(x)$ da função de onda do sistema é governada pela equação de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi = E\psi \quad (4.4)$$

As autofunções $\psi_n(x)$ da Equação 4.4 definem os autoestados do oscilador harmônico quântico. Os autovalores de energia associados a cada autoestado são definidos por¹:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.5)$$

A partir da Equação 4.5, observa-se que, para cada valor de energia, a frequência angular ω de oscilação de um sistema quântico só pode assumir determinados valores. Ou seja, as frequências de oscilação $\nu = \omega/2\pi$ do sistema são quantizadas.

Os autoestados da molécula, associados às oscilações harmônicas de cada um de seus átomos em torno de suas respectivas posições de equilíbrio, são chamados de modos normais de vibração da molécula. Os modos normais de vibração podem ser de rotação, torção, estiramento, entre outros. Eles dependem das operações de simetria permi-

¹A solução formal do problema do oscilador harmônico quântico pode ser encontrada em textos de Mecânica Quântica, tais como o de Griffiths (1995).

tidas pela geometria da molécula e, por isso, pode-se utilizar o formalismo da Teoria de Grupos para a determinação dos modos normais de vibração (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2002). Por exemplo, se a rotação de $2\pi/n$ de uma molécula em torno de algum eixo no espaço permite voltar à sua configuração inicial, a molécula apresenta um eixo rotacional de simetria; esta rotação corresponde à operação de simetria C_n na Teoria de Grupos. O conjunto das operações de simetria permitidas pela geometria de uma molécula classifica um Grupo nessa teoria. Para cada Grupo, as operações de simetria podem ser combinadas em um conjunto linearmente independente de operações, as chamadas espécies de simetria. Essas espécies de simetria estão associadas aos modos normais de vibração das moléculas. Portanto, a classificação de uma molécula em um Grupo permite a previsão de seus modos normais².

4.2 ASPECTOS GERAIS SOBRE ESPALHAMENTO RAMAN: REGRA DE SELEÇÃO

Conforme mencionado na introdução deste capítulo, o efeito Raman está associado à modificação da configuração vibracional da molécula do material sobre o qual incide radiação. Desta forma, esse efeito pode acessar modos normais de vibração das moléculas do material. No entanto, nem todos os modos normais podem ser acessados pelo efeito Raman. Aqueles sensíveis ao efeito Raman são chamados de modos Raman-ativos. Para entender a regra de seleção do efeito Raman, é preciso investigar a origem física desse efeito.

Quando a radiação monocromática de um laser incide sobre a matéria e modifica o estado vibracional de suas moléculas, ocorre polarização das mesmas (Figura 9). A polarização total das moléculas do material está associada ao campo elétrico incidente, de amplitude E_0 e frequência ν_0 , por:

$$\vec{P} = \overleftrightarrow{\alpha} \times \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (4.6)$$

onde $\overleftrightarrow{\alpha}$ é o tensor de polarizabilidade e t é o tempo. As componentes de $\overleftrightarrow{\alpha}$ podem ser escritas em termos das coordenadas normais Q de vibração do centro espalhador (molécula). A aproximação de Taylor

²Ferraro, Nakamoto e Brown (2002) apresentam os tipos de operações de simetria, as espécies de simetria (ou modos normais), os 32 Grupos nos quais as moléculas podem ser classificadas e o procedimento para a classificação de uma molécula em algum desses Grupos.

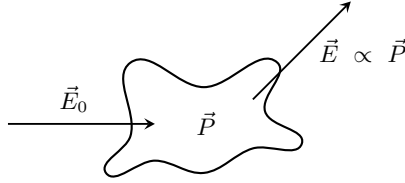


Figura 9: Espalhamento Raman: o campo elétrico \vec{E}_0 incidente é espalhado (\vec{E}) pela amostra, provocando sua polarização \vec{P} .

para as componentes da polarizabilidade leva a (GOUADEC; COLOMBAN, 2007):

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_{Q=Q_0} \times Q \quad (i, j = x, y \text{ ou } z) \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} P_i &= \sum_j \alpha_{ij} \times E_j \\ &= \sum_j \left[\alpha_{ij}^0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_{Q=Q_0} \times Q \right] \times E_{0j} \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (4.8) \end{aligned}$$

Para o modo normal de vibração de frequência ν_{vib} , as coordenadas normais variam com o tempo de forma aproximadamente harmônica, ou seja,

$$Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_{\text{vib}} t) \quad (4.9)$$

Então, a partir da Equação 4.8, obtém-se:

$$\begin{aligned} P_i &= \sum_j \left[\alpha_{ij}^0 E_{0j} \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{E_{0j} Q_0}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_{Q=Q_0} \right. \\ &\quad \left. \times [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_{\text{vib}})t) + \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_{\text{vib}})t)] + \dots \right] \quad (4.10) \end{aligned}$$

A Equação 4.10 mostra que a radiação espalhada, cuja amplitude é proporcional a P , tem componentes com frequência próxima

à da radiação incidente e outras com frequência $\nu_0 \pm \nu_{\text{vib}}$. O espalhamento elástico (componente com ν_0) é chamado de espalhamento Rayleigh, enquanto o espalhamento inelástico, que só acontece se as vibrações alterarem a polarizabilidade ($\partial\alpha_{ij}/\partial Q \neq 0$), é conhecido como espalhamento Raman (GOUADEC; COLOMBAN, 2007; FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2002). Portanto, a regra de seleção do espalhamento Raman é que, para os modos normais de vibração que são Raman-ativos, $\partial\alpha_{ij}/\partial Q \neq 0$. É importante ressaltar que quase toda a radiação incidente sofre espalhamento elástico, e que o efeito Raman é menos provável, ou seja, aproximadamente 10^{-5} do feixe incidente está envolvido no processo físico do efeito Raman (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2002).

Como o espalhamento Raman acontece somente para as frequências dos modos normais Raman-ativos, a distribuição da intensidade da radiação espalhada em função da frequência fornece um espectro com linhas localizadas em cada ν_{vib} . As linhas para $\nu_0 - \nu_{\text{vib}}$ são chamadas de linhas Stokes, enquanto aquelas para $\nu_0 + \nu_{\text{vib}}$ são as linhas anti-Stokes (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2002).

Na Seção 4.1, foi mencionado que os modos vibracionais podem ser descritos a partir do oscilador harmônico quântico. Então as frequências ν_{vib} estão associadas aos autovalores n pela Equação 4.5³. Segundo a mecânica quântica, apenas as transições com $\Delta n = \pm 1$ são permitidas para um oscilador harmônico⁴. A razão entre a população de moléculas no modo vibracional associado a $n + 1$ e no modo associado a n obedece à distribuição de Maxwell-Boltzmann, ou seja, é função exponencial da diferença de energia entre os modos (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2002). Portanto, a população de moléculas no modo vibracional associado a n é maior e a transição do estado n para o estado $n + 1$ (Stokes) é muito mais provável que o contrário (anti-Stokes).

Na espectroscopia Raman, é o deslocamento da frequência ν da radiação espalhada em relação à radiação incidente que fornece a informação sobre os modos Raman-ativos, e é usual mostrar o espectro de intensidade em função do deslocamento Raman $\Delta\bar{\nu}$ (Figura 10), cuja definição é

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{\nu - \nu_0}{c} \quad (4.11)$$

³Com a frequência angular ω dada por $\omega = 2\pi\nu_{\text{vib}}$.

⁴Para modos vibracionais que são suavemente anarmônicos, transições com $\Delta n = \pm 2, \pm 3, \dots$ são permitidas, mas pouco prováveis. Essas transições são chamadas de *overtones* (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2002).

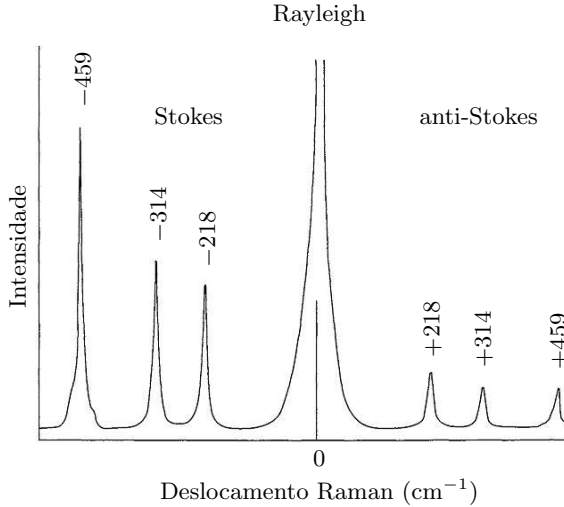


Figura 10: Espectro Raman do CCl₄, mostrando as intensidades do espalhamento Rayleigh, Stokes e anti-Stokes. Fonte: (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2002).

onde c é a velocidade da luz e $\Delta\bar{\nu}$ é o deslocamento Raman dado em número de onda (cm⁻¹). Sendo assim, as linhas Stokes aparecem em $\Delta\bar{\nu} < 0$ e as anti-Stokes em $\Delta\bar{\nu} > 0$. A Figura 10 mostra um exemplo de espectro Raman, no qual é possível observar as intensidades relativas do espalhamento Rayleigh, Stokes e anti-Stokes. Em espectroscopia Raman, o número de onda $\bar{\nu}$ e a frequência ν são utilizados como sinônimos (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2002).

A intensidade de cada linha Raman é proporcional a $|\vec{E}|^2 \propto |\vec{P}|^2$, o que, pela Equação 4.10 leva a

$$I \propto \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_{Q=Q_0} \quad (4.12)$$

A partir das Equações 4.10 e 4.12, infere-se que o espalhamento Raman é sensível a propriedades elétricas (α_{ij}) e mecânicas (ν_{vib}) do material (GOUADEC; COLOMBAN, 2007). Daí:

- (i) parâmetros como massa atômica, força das ligações e distâncias interatômicas irão determinar as frequências de vibração do mate-

rial e, consequentemente, a posição dos picos do espectro Raman;

- (ii) parâmetros que influenciem a dinâmica de transferência de carga entre átomos e moléculas (tais como estrutura de bandas, ligações iônicas ou covalentes) irão determinar como a polarizabilidade é alterada em cada modo Raman-ativo e, consequentemente, determinam a intensidade dos picos do espectro Raman.

4.3 ESPALHAMENTO RAMAN EM CRISTAIS: TiO_2

Em uma estrutura cristalina, as vibrações coletivas dos átomos ou moléculas podem ser vistas como ondas planas que se propagam virtualmente até o infinito (KITTEL, 1996). Tais ondas planas estão associadas aos modos normais de vibração de um cristal e são usualmente modelados por quasi-partículas denominadas fônons. A cada um desses modos é associada uma coordenada normal Q que se propaga no tempo pela forma dada na Equação 4.9 e que é uma combinação linear dos comprimentos e ângulos das ligações entre os átomos da rede (GOUADEC; COLOMBAN, 2007).

Em relação à fase das oscilações entre átomos vizinhos na rede, esses modos podem ser classificados em dois tipos: no modo acústico, átomos vizinhos oscilam em fase, e no modo óptico, fora de fase (ver Figura 11). Por outro lado, os fônons podem ser transversais ou longitudinais, dependendo se os átomos se movem perpendicularmente ou paralelamente à direção de propagação da vibração, respectivamente. Apenas os fônons ópticos participam do espalhamento Raman, pois os fônons acústicos não alteram a polarizabilidade da estrutura cristalina (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2002).

Assim como a periodicidade espacial de uma estrutura cristalina está resumida em sua célula unitária, os modos normais de vibração estão contidos na Zona de Brillouin (ZB), que é o análogo da célula unitária no espaço recíproco, aquele que contém os vetores de onda \vec{k} (Figura 11) de propagação dos fônons (KITTEL, 1996). O espalhamento Raman por cristais pode, portanto, ser visto como o espalhamento inelástico de um fóton, com a criação ou anulação de um ou mais fônons. No espalhamento de um fóton por n fônons deve haver conservação de momento (GOUADEC; COLOMBAN, 2007):

$$\sum_{i=1}^n \vec{k}_i = \vec{k}_{\text{espalhado}} - \vec{k}_{\text{incidente}} \cong \vec{0} \quad (4.13)$$

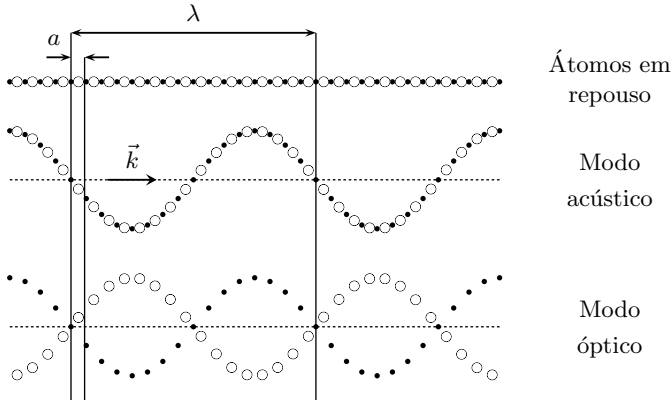


Figura 11: Fônons transversais (\vec{k} representa o vetor de onda de módulo $k = 2\pi/\lambda$) em um cristal unidimensional de parâmetro de rede a . Fonte: (GOUADEC; COLOMBAN, 2007).

Sendo assim, apenas fônons do centro da ZB (ou seja, com grandes valores de comprimento de onda) participam de processos de criação ou anulação de um único fônion (incidente). Da mesma forma que uma única molécula e seus modos normais de vibração, um cristal e seus fônons podem ser descritos pela Teoria de Grupos, após a classificação das fases cristalinas pelas operações de simetria permitidas em sua célula unitária. Essa classificação permite prever os modos Raman-ativos do cristal.⁵

Como mencionado no final da Seção 4.2, o espalhamento Raman é sensível às propriedades mecânicas e elétricas do material investigado. Visto que diferentes fases de um mesmo sólido cristalino apresentam variações nessas propriedades, a espectroscopia Raman apresenta-se como uma ferramenta na identificação de fases cristalinas. É importante ressaltar que tal informação é qualitativa e não quantitativa (GOUADEC; COLOMBAN, 2007), ou seja, a espectroscopia Raman pode identificar as fases cristalinas mas não determinar de forma absoluta a proporção entre as diferentes fases na amostra.

As três fases cristalinas principais do TiO_2 (rutilo, anatase e

⁵Uma descrição mais detalhada dos 230 Grupos Espaciais em que uma estrutura cristalina pode ser classificada, bem como dos modos normais a ela associados e da enumeração de seus modos Raman-ativos é apresentada em Ferraro, Nakamoto e Brown (2002).

bruquita)⁶ apresentam modos ativos para o espalhamento Raman. Por apresentar célula unitária ortorrômbica e pelas operações de simetria permitidas, a fase bruquita pertence ao Grupo Espacial $D_{2h}^{15}-Pbca$. Por isso, a Teoria de Grupos prevê os seguintes modos ópticos: $9A_{1g} + 9B_{1g} + 9B_{2g} + 9B_{3g} + 9A_{1u} + 8B_{1u} + 8B_{2u} + 8B_{3u}$. Desses, os modos ativos para o espalhamento Raman são A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} e B_{3g} . (OHNO et al., 2011)

A fase anatase, de célula unitária tetragonal, pertence ao Grupo Espacial $D_{4h}^{19}-I4_1/amd$ e a Teoria de Grupos prevê os seguintes modos ópticos: $A_{1g} + A_{2u} + 2B_{1g} + B_{2u} + 3E_g + 2E_u$. Desses, os modos ativos para o espalhamento Raman são A_{1g} , B_{1g} e E_g . (BALACHANDRAN; EROR, 1982)

A fase rutilo também apresenta célula unitária tetragonal, mas pertence ao Grupo Espacial $D_{4h}^{14}-P4_2/mnm$ e a Teoria de Grupos prevê os seguintes modos ópticos: $A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{2g} + 2B_{1u} + E_g + 3E_u$. Desses, os modos ativos para o espalhamento Raman são A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} e E_g . (BALACHANDRAN; EROR, 1982)

As posições dos deslocamentos Raman associados aos modos vibracionais Raman-ativos para as três fases cristalinas do TiO_2 estão listadas na Tabela 2. Para a fase rutilo, cálculos teóricos partindo de sua estrutura prevêem as posições dos modos Raman-ativos (KATIYAR; KRISHNAN, 1967). Diversos autores observaram os deslocamentos Raman tanto para fases cristalinas puras quanto para misturas de fases (BALACHANDRAN; EROR, 1982; OHNO et al., 2011; RIGBY et al., 2006; HU et al., 2009). Estes resultados serviram de base para a identificação dos modos vibracionais presentes nos espectros Raman dos filmes de TiO_2 do presente trabalho.

4.4 MICRO-ESPECTROSCOPIA RAMAN

Como descrito na Seção 4.2, o espectro Raman consiste em uma curva de intensidade de luz espalhada (por efeito Raman) em função de sua frequência. Experimentalmente, esse espectro é obtido por uma configuração como a esquematizada na Figura 12, que contém ao menos quatro elementos principais (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2002):

- (i) fonte de radiação monocromática L (normalmente um laser);
- (ii) sistemas para iluminação da amostra (I) e coleta da luz espalhada por ela (E);

⁶Ver Capítulo 2.

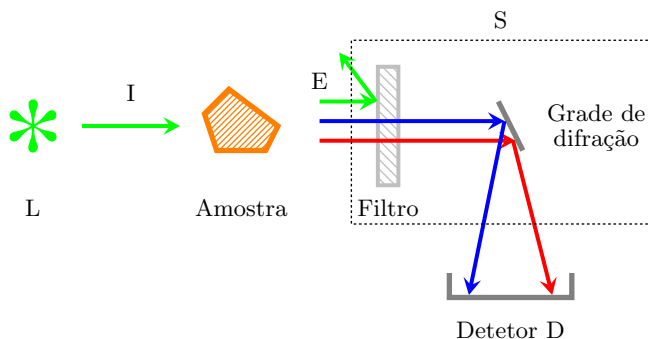


Figura 12: Esquema de um espectrômetro Raman e seus elementos. Adaptado de (IGERT, 2012).

(iii) seletor de frequência de radiação (S);

(iv) sistemas de detecção (D), controle e processamento de dados.

Para a observação do efeito Raman, podem ser utilizadas fontes de comprimento de onda desde o ultravioleta até o infravermelho próximo. Para o estudo de semicondutores, os lasers de 488 nm e 514 nm são os mais utilizados. O feixe deve ser focalizado na amostra e a luz espalhada por ela é usualmente coletada a 90° ou 180° da direção da luz incidente (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2002). O sistema para a coleta da luz espalhada normalmente é composto por lentes coletoras e focalizadoras, visto que o efeito Raman é pouco intenso⁷ e ângulos sólidos maiores aumentam o sinal.

O sistema de seleção de frequências ou comprimentos de onda é, basicamente, composto por um filtro que corta a luz de comprimento de onda igual à luz incidente (correspondente ao espalhamento Rayleigh) e por uma rede de difração, que separa os comprimentos de onda em faixas e os encaminha ao ponto adequado no detector. Assim, a resolução de um espectro Raman depende fortemente da resolução da rede utilizada (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2002).

Sendo o sinal Raman pouco intenso, o detector deve ser muito sensível para captá-lo. Podem ser utilizados diversos tipos de detectores, tais como fotomultiplicadores e fotodiodos, o mais comum atualmente

⁷Como mencionado na Seção 4.2.

sendo o CCD (*Charge-Coupled Device*, dispositivo de carga acoplada)⁸.

Há duas maneiras principais de associar a rede de difração e um CCD para medir o espectro Raman:

1. Utilizando uma rede de difração fixa: nessa configuração, a rede de difração direciona cada faixa de comprimento de onda para um *pixel* diferente e, por isso, a *posição* do *pixel* é associada ao comprimento de onda ou frequência (ver Figura 13(a)); assim, a resolução do espectro é determinada também pelo número N de *pixels*.
2. Utilizando uma rede de difração rotatória: nessa configuração, a rede gira com a mesma velocidade com que a carga acumulada em um *pixel* passa ao *pixel* seguinte; através dessa sincronia, a rede de difração direciona o feixe espalhado em uma faixa de comprimento de onda para *pixels* adjacentes em instantes de tempo consecutivos; assim, o sinal é amplificado (pois cada faixa é contabilizada nos N *pixels* do CCD), e o *tempo* para que o sinal chegue ao *pixel* final é associado ao comprimento de onda ou frequência (ver Figura 13(b)).

A segunda maneira apresenta duas vantagens em relação à primeira. Em primeiro lugar, a razão sinal/ruído fica maior, pois o sinal deve percorrer todos os *pixels* antes de ser contabilizado e flutuações entre um *pixel* e outro são amenizadas. Além disso, a resolução espectral não depende do número de *pixels*, como acontece na primeira maneira.

As particularidades do procedimento experimental adotado para a aquisição dos espectros Raman do presente trabalho serão apresentadas na Seção 5.2.1.

⁸Um CCD é um sensor composto por uma matriz de capacitores fotossensíveis acoplados, cuja carga acumulada é diretamente proporcional ao número de fótons incidentes. Desta forma, a intensidade da luz espalhada é medida contabilizando a carga acumulada em cada capacitor (chamado de *pixel*).

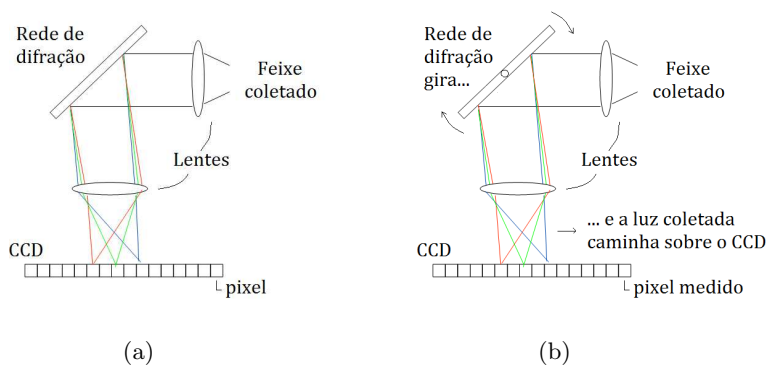


Figura 13: Associações de um CCD e uma rede de difração (a) fixa e (b) rotatória, utilizadas na micro-espectroscopia Raman. Adaptado de (RENISHAW, 2012) e (IGERT, 2012).

Tabela 2: Frequência (em cm^{-1}) dos modos vibracionais Raman-ativos do TiO_2 . Intensidade do espalhamento: FF, muito forte; F, forte; m, média; f, fraca. Os valores com * foram observados para fases puras.

Bruquita ^a	Anatase ^b	Rutilo ^c
	144* (FF) E_g	143* (f) B_{1g}
153* (FF) A_{1g}		
172* B_{3g}		
195* (f) A_{1g}	197* (f) E_g	
214* (f) B_{1g}		
		235 (m)
247* (m) A_{1g}		
288* (f) B_{3g}		
322* (f) B_{1g}		
366* (f) B_{2g}		
396* B_{2g}	400* (F) B_{1g}	
412* (f) A_{1g}		
		447* (F) E_g
461* (f) B_{2g}		
502* (f) B_{1g}		
	515* (m) A_{1g}	
	519* (m) B_{1g}	
545* (f) B_{3g}		
585* (f) B_{2g}		
		612* (F) A_{1g}
636* (F) A_{1g}	640* (m) E_g	
	796* (f) B_{1g} <i>overtone</i>	
		826* (f) B_{2g}

^aValores observados, para a fase pura, retirados de (HU et al., 2009).

^bValores observados, para a fase pura, retirados de (BALACHANDRAN; EROR, 1982).

^cValores calculados retirados de (KATIYAR; KRISHNAN, 1967). Valores observados, para a fase pura, retirados de (BALACHANDRAN; EROR, 1982).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão abordados os procedimentos experimentais realizados para a síntese e a caracterização dos filmes de TiO_2 sobre ITO (*Indium Tin Oxide*, óxido de estanho-índio).

5.1 SÍNTESE DOS FILMES DE TiO_2

No presente trabalho, os filmes de TiO_2 sobre ITO foram preparados por eletrossíntese seguida de tratamento térmico¹. Os detalhes experimentais das etapas envolvidas na preparação dos filmes encontram-se nesta seção.

5.1.1 Preparação dos eletrodos

Os substratos de ITO foram preparados para a eletrossíntese conforme exposto nesta seção. Lâminas de vidro recobertas com filmes de ITO, com resistência de folha² de $10 \Omega/\square$, são cortadas em quadradinhos de 1,2 cm de lado e lavadas com detergente neutro, sendo posteriormente ultrassonicadas em água destilada, acetona e álcool etílico, nesta ordem.

A Figura 14 mostra como foi realizada a montagem do eletrodo. Cada substrato é inicialmente fixado, com o auxílio de fita adesiva dupla-face, em uma lâmina de alumínio, mantendo o filme de ITO para cima. Uma gota de tinta condutora de prata promove o contato elétrico entre o ITO e o alumínio. Para fixar a área da superfície do ITO a ser exposta à solução eletrolítica, utilizou-se uma tira de fita adesiva dupla-face, com um orifício circular de 0,8 cm de diâmetro.

Para garantir a limpeza do eletrodo, o papel da fita adesiva dupla-face deve ser retirado apenas no momento do uso do eletrodo e o mesmo deve ser enxaguado em água destilada imediatamente antes de ser mergulhado na solução eletrolítica.

¹Ver Seção 3.6. Todos os procedimentos desta seção foram realizados no Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LabSiN), da Física/UFSC.

²A resistência de folha R_S de um filme é definida por $R_S = \rho/d$, onde ρ é a resistividade e d a espessura do filme.

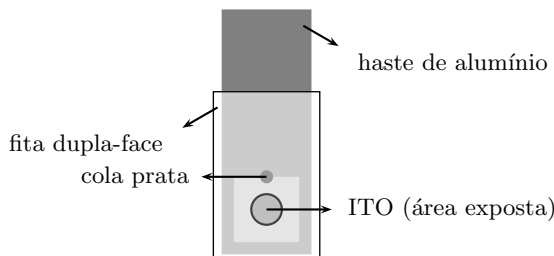


Figura 14: Esquema da montagem do eletrodo.

5.1.2 Solução eletrolítica

Os reagentes utilizados, TiOSO_4 (oxi-sulfato de titânio), KNO_3 (nitrato de potássio) e H_2O_2 (peróxido de hidrogênio), são todos de grau analítico. Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água bidestilada e deionizada.

A solução eletrolítica utilizada no presente estudo é baseada no trabalho de Karuppuchamy et al. (2002), e consiste em uma solução aquosa de 0,02 mol/l TiOSO_4 , 0,1 mol/l KNO_3 e 0,03 mol/l H_2O_2 , aqui preparada da seguinte maneira:

- (i) em metade do volume de água, adiciona-se o TiOSO_4 , o KNO_3 e o H_2O_2 , nesta ordem, sob agitação magnética;
- (ii) a solução é mantida sob agitação magnética por 50 minutos;
- (iii) o volume final da solução é obtido acrescentando-se água e misturando suavemente.

Ao final da preparação, o líquido resultante apresenta-se turvo; a turvação desfaz-se rapidamente e ocorre a formação de um precipitado, que é mantido no mesmo recipiente da solução ao longo do processo de eletrossíntese. A solução (sobre o precipitado) tem cor vermelho-alaranjada e é ácida, apresentando pH em torno de 2,3.

5.1.3 Voltametria e Preparação dos filmes

Uma configuração de três eletrodos³ mergulhados na solução eletrolítica e acoplados a um potenciostato PGSTAT320N foi utilizada tanto para o estudo de voltametria quanto para a eletrossíntese dos filmes em diferentes temperaturas de banho. Utilizou-se como eletrodo de referência o calomelano saturado (SCE, *Saturated Calomel Electrode*, eletrodo de calomelano saturado), como contra-eletrodo uma lâmina de platina e o ITO (preparado conforme descrito na Seção 5.1.1) como eletrodo de trabalho.

Para as voltametrias cíclicas o potencial foi varrido, a uma taxa de 20 mV/s, entre $-1,25 V_{\text{SCE}}$ e $1,25 V_{\text{SCE}}$, a partir de $0 V_{\text{SCE}}$ e, inicialmente, em sentido negativo. Foram realizadas voltametrias em duas temperaturas de banho: 10 °C e 22 °C (temperatura ambiente). A temperatura de 10 °C foi mantida por um banho água e alguns cubos de gelo.

A eletrossíntese catódica dos filmes foi realizada a potencial constante e negativo, para as duas temperaturas de banho. Os valores de potencial foram escolhidos conforme as curvas de voltametria obtidas, o que será abordado na Seção 6.1.1. A 10 °C, os valores de potencial utilizados foram: $-1,01 V_{\text{SCE}}$, $-1,04 V_{\text{SCE}}$, $-1,07 V_{\text{SCE}}$ e $-1,10 V_{\text{SCE}}$. E, a 22 °C: $-0,95 V_{\text{SCE}}$, $-0,97 V_{\text{SCE}}$, $-0,99 V_{\text{SCE}}$, $-1,01 V_{\text{SCE}}$, $-1,03 V_{\text{SCE}}$, $-1,05 V_{\text{SCE}}$, $-1,07 V_{\text{SCE}}$ e $-1,10 V_{\text{SCE}}$. A carga reduzida para a produção de todos os filmes foi de $-1,013 C$.

Logo após a eletrossíntese, os eletrodos de trabalho foram desmontados. A tinta prata e a cola da fita adesiva são retiradas das lâminas de ITO utilizando um cotonete umedecido em acetona. Deixou-se os filmes resultantes da eletrossíntese secarem a temperatura ambiente por 1-2 horas, posteriormente aquecendo-os em ar a 400 °C, 600 °C ou 700 °C por 2 horas para obter TiO_2 cristalino⁴. Da temperatura ambiente à temperatura do tratamento térmico, estabeleceu-se uma rampa de 20 °C/minuto⁵.

³Ver Seção 3.3.

⁴Ver Seção 3.6.

⁵O forno utilizado para o tratamento térmico tem controle eletrônico de temperatura e gradiente de menos de 10 °C entre a frente e o fundo do forno, o que garante que filmes posicionados em diferentes locais do forno sejam aquecidos à mesma temperatura.

5.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL: FASES CRISTALINAS

Para a identificação das fases cristalinas dos filmes de TiO_2 preparados conforme a descrição na Seção 5.1, utilizou-se duas técnicas: a micro-espectroscopia Raman e a difração de raios-x.

5.2.1 Micro-espectroscopia Raman

Para os estudos de micro-espectroscopia Raman, todos realizados a temperatura ambiente, utilizou-se o espectrômetro micro-Raman Renishaw 2000. A fonte de radiação utilizada foi um laser que fornece radiação de comprimento de onda de 514,5 nm, sendo o feixe focalizado sobre a amostra através da lente objetiva de um microscópio óptico, que permite uma resolução lateral de até 10 μm . A mesma lente coleta a luz retroespalhada pela amostra (a 180° da direção do feixe incidente) e um conjunto de lentes e espelhos encaminha a luz espalhada ao sistema seletor de frequências composto por um filtro *notch*⁶ e uma rede de difração. O equipamento permite que a rede de difração seja fixa ou rotatória⁷. No âmbito deste trabalho, utilizou-se a rede de difração rotatória, fixando a resolução espectral em $0,33 \text{ cm}^{-1}$.

5.2.2 Difração de Raios-x

Os difratogramas apresentados neste trabalho foram obtidos com um difratômetro X'Pert PRO MPD (PANalytical)⁸. Nesse equipamento, o feixe monocromático (radiação $K_{\alpha 1}$ do Cu, $\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$) é obtido através da combinação de um espelho de raios-x parabólico e um monocromador de dois cristais de Ge(220), que eliminam a linha $K_{\alpha 2}$. As medidas foram realizadas na configuração θ - 2θ , na qual o tubo é mantido fixo enquanto a amostra e o detector giram sincronizadamente em ângulos θ e 2θ , respectivamente.

⁶Neste equipamento, o filtro *notch* evita, de forma eficiente, a passagem da radiação na faixa de frequências do espalhamento Rayleigh e atua, ao mesmo tempo, como um espelho para a radiação do laser (RENISHAW, 2012; IGERT, 2012).

⁷Ver Seção 4.4.

⁸O fenômeno de difração de raios-x por cristais e os fundamentos do funcionamento de um difratômetro encontram-se no Apêndice A.

5.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Para a caracterização morfológica dos filmes de TiO_2 produzidos conforme os procedimentos detalhados na Seção 5.1, utilizou-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)⁹. As imagens foram obtidas com o microscópio Philips-XL30. As amostras foram recobertas com ouro e as imagens foram obtidas usando os modos de detecção por elétrons secundários (SE - *Secondary Electrons*) e por elétrons retroespalhados (BSE - *Backscattering Secondary Electrons*), onde o primeiro método permite conhecer a morfologia dos filmes e o segundo permite perceber contrastes de composição química dos mesmos.

5.4 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA: TRANSMISSIVIDADE E ESTIMATIVA ÓPTICA DE E_G

Utilizou-se o espectro de transmissividade dos filmes de TiO_2 produzidos conforme procedimentos detalhados na Seção 5.1 para analisar suas propriedades ópticas e estimar a energia E_g da banda de energia proibida (*gap*)¹⁰. Os espectros na região do UV-vísivel do espectro eletromagnético foram obtidos com o espectrofômetro Ocean Optics USB4000. Do espectro obtido para cada filme, foram subtraídos o espectro da lâmina de vidro recoberta com ITO e o sinal de fundo do espectrofotômetro (no escuro).

⁹Os fundamentos de operação de um microscópio eletrônico de varredura, bem como o processo de formação de uma imagem através deste equipamento encontram-se no Apêndice B.

¹⁰Ver Apêndice C.

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Para estudar a dependência das propriedades cristalinas, morfológicas e ópticas dos filmes de TiO_2 eletrossintetizados catodicamente, conforme detalhado na Seção 5.1, em função dos parâmetros de síntese, utilizou-se as técnicas de caracterização listadas nas Seções 5.2, 5.3 e 5.4. Neste capítulo, os resultados obtidos pelas diferentes técnicas são apresentados e discutidos.

A primeira seção aborda como a temperatura da solução eletrolítica afeta a cinética da reação que promove a ocorrência da eletrossíntese, bem como a influência do potencial aplicado sobre o processo de eletrossíntese. A segunda seção trata da dependência da estrutura cristalina dos filmes de TiO_2 em relação aos diferentes parâmetros de eletrossíntese e tratamento térmico, a partir dos resultados obtidos com as técnicas de micro-espectroscopia Raman e difração de raios-x. A terceira seção contém a caracterização morfológica dos filmes, utilizando imagens de microscopia eletrônica de varredura. A quarta e última seção reúne os resultados de espectroscopia óptica na região do UV-visível, discutindo a variação das propriedades ópticas e a viabilidade do uso dos espectros obtidos para uma estimativa do valor de banda de energia proibida (*gap*) dos filmes de TiO_2 produzidos.

6.1 ELETROSSÍNTESE

Nesta seção, são apresentadas as curvas de voltametria e de transiente de corrente obtidas com a solução eletrolítica¹ utilizada para a eletrossíntese dos filmes de TiO_2 . Junto à apresentação das curvas, são discutidos os processos por elas representados e a influência dos parâmetros temperatura do banho e potencial de eletrossíntese nesses processos.

6.1.1 Voltametria da solução eletrolítica: influência do parâmetro temperatura do banho

As curvas de voltametria cíclica da solução eletrolítica apresentam formas semelhantes, independentemente da temperatura do banho.

¹Solução aquosa de de 0,02 mol/l TiOSO_4 , 0,1 mol/l KNO_3 e 0,03 mol/l H_2O_2 ; ver Seção 5.1.2.

Com a modificação desta temperatura, o nível de corrente e a posição do pico de redução apresentam diferenças. Entretanto, a forma relativa das curvas não é alterada. Utilizou-se as curvas de voltametria para: (i) estudar as reações de oxi-redução na interface ITO/eletrolito e sua dependência com a temperatura do banho; e (ii) averiguar a reprodutibilidade da preparação da solução e dos eletrodos em diferentes dias, pois a posição do pico ou o nível de corrente podem ser significativamente alterados por pequenas modificações nestes procedimentos.

A Figura 15 é representativa do conjunto de voltametrias obtidas para a solução eletrolítica, apresentando o aspecto de uma curva típica de um sistema eletroquímico no qual ocorre redução irreversível de uma espécie química². Entre 0 e -0,4 V_{SCE} , não há reações acontecendo e, por isso, a corrente é nula. Entre -0,4 e -0,5 V_{SCE} , íons da solução passam a ser reduzidos e, para potenciais menores que -0,9 V_{SCE} , ocorre a formação de um pico de corrente, que pode ser associado à redução do íon NO_3^- (NATARAJAN; NOGAMI, 1996)³. O pico de corrente entre -0,9 e -1,25 V_{SCE} está associado ao consumo dos íons de NO_3^- mais próximos à superfície do ITO⁴.

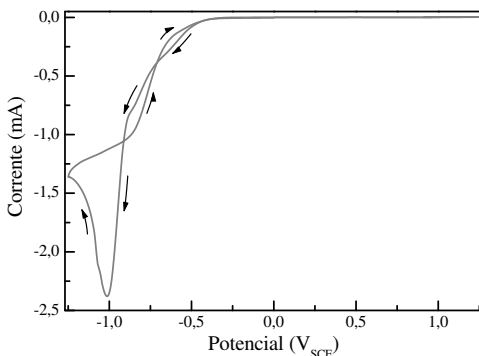


Figura 15: Voltametria cíclica da solução eletrolítica; as setas indicam o sentido da varredura.

Na Figura 16(a), são apresentadas voltametrias cíclicas da solução eletrolítica para duas temperaturas de banho: 10 °C e 22 °C, somente na região do pico de redução. Conforme afirmou-se no início desta seção, a forma geral das curvas é semelhante. Para a tempera-

²Ver Seção 3.4.

³Ver Equação 3.5.

⁴Ver Seção 3.4.

tura de 10 °C, a redução do íon NO_3^- passa a ocorrer em torno de $-0,93 \text{ V}_{\text{SCE}}$ e o pico de redução localiza-se em $-1,04 \text{ V}_{\text{SCE}}$; enquanto que, para a temperatura de 22 °C, a redução do íon NO_3^- passa a ocorrer em torno de $-0,89 \text{ V}_{\text{SCE}}$ e o pico de redução localiza-se em $-1,01 \text{ V}_{\text{SCE}}$. O deslocamento horizontal da curva de voltametria é previsto pela equação de Nernst⁵, que determina que, com o aumento da temperatura, o potencial de redução se desloca para valores mais positivos. Já o aumento no nível de corrente com a temperatura está associado ao aumento da energia cinética média dos íons da solução, que possibilita que mais íons tenham energia suficiente para alcançar a superfície do eletrodo e ali serem reduzidos.

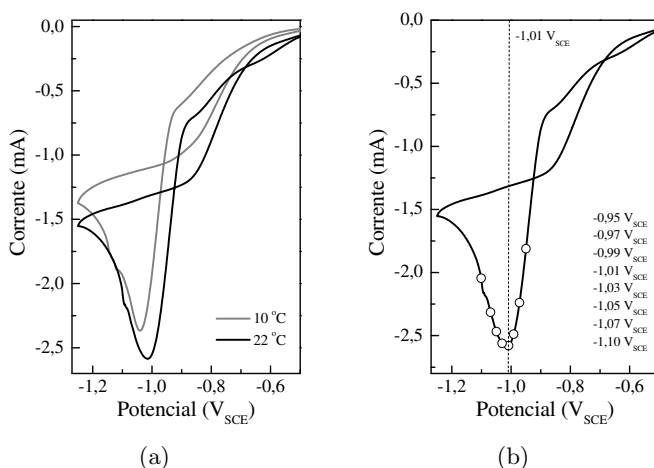


Figura 16: Voltametrias cíclicas da solução eletrolítica: (a) em diferentes temperaturas e (b) a 22 °C, indicando os potenciais escolhidos para a eletrossíntese dos filmes.

Na Figura 16(b), estão indicados os potenciais escolhidos para a eletrossíntese dos filmes a 22 °C. Os valores de potencial foram escolhidos em torno do pico para observar a influência da cinética da redução do íon NO_3^- , durante a eletrossíntese, sobre as propriedades físicas dos filmes resultantes. Para ambas as temperaturas de banho, foram escolhidos o potencial do pico de redução e o potencial de $-1,10 \text{ V}_{\text{SCE}}$, utilizado nos trabalhos de Karuppuchamy et al. (2002) e Miao et al. (2002). Desta forma, os oito valores de potencial para a eletrossíntese dos filmes a 22 °C foram (ver Figura 16(b)): $-0,95 \text{ V}_{\text{SCE}}$, $-0,97 \text{ V}_{\text{SCE}}$,

⁵Equação 3.3.

-0,99 V_{SCE} , -1,01 V_{SCE} (pico), -1,03 V_{SCE} , -1,05 V_{SCE} , -1,07 V_{SCE} e -1,10 V_{SCE} ; e os quatro valores de potencial para a eletrossíntese dos filmes a 10 °C foram: -1,01 V_{SCE} , -1,04 V_{SCE} (pico), -1,07 V_{SCE} e -1,10 V_{SCE} .

6.1.2 Eletrossíntese: influência do potencial

A eletrossíntese foi realizada somente em soluções eletrolíticas que apresentaram curvas de voltametria cíclica semelhantes, ou seja, mesma posição do pico de redução e mesmo nível de corrente (para cada temperatura de banho). Os transientes de corrente em diferentes dias apresentaram o mesmo nível de corrente, variando somente com a temperatura do banho⁶. Na aquisição destas curvas, a corrente foi medida a cada 0,1 s, intervalo de tempo pequeno em relação ao tempo total de eletrossíntese (em torno de 900 s). Com base nas curvas de voltametria e nos trabalhos de Miao et al. (2002), Karuppuchamy et al. (2002) e Natarajan e Nogami (1996), a corrente global medida foi associada ao processo de redução dos íons NO_3^- .

A Figura 17 mostra as curvas de transiente de corrente para os diferentes valores de potencial escolhidos para a eletrossíntese a 22 °C (-0,95 V_{SCE} , -0,97 V_{SCE} , -0,99 V_{SCE} , -1,01 V_{SCE} , -1,03 V_{SCE} , -1,05 V_{SCE} , -1,07 V_{SCE} e -1,10 V_{SCE})⁷. No gráfico inserido na Figura 17, pode-se observar que, após os instantes iniciais, o nível de corrente apresenta uma variação insignificante (de aproximadamente 0,07 mA), que independe do potencial aplicado. Esta independência indica que o nível de corrente é limitado principalmente pela difusão iônica dos íons NO_3^- na solução eletrolítica, e que a taxa de reação na interface eletrodo/eletrolito, apesar de depender do potencial, não altera o nível de corrente global.

No entanto, nos instantes iniciais da eletrossíntese (até 8 s), os transientes de corrente para diferentes potenciais diferem significativamente uns dos outros. Pode-se observar, na Figura 17, que o pico de corrente típico destas curvas⁸ desloca-se para instantes de tempo cada vez

⁶Pelo mesmo motivo da variação do nível de corrente das voltametrias cíclicas discutido na Seção 6.1.1.

⁷A variação com o potencial observada nas curvas de transiente de corrente, para as duas temperaturas de banho, é semelhante, daí terem sido selecionados os dados referentes a apenas uma temperatura de banho para a análise a seguir.

⁸Conforme exposto na Seção 3.5, o aparecimento do pico deve-se à convolução de três processos: alterações na quantidade de íons próximo à superfície do eletrodo, variação da área eletroativa e corrente capacitiva.

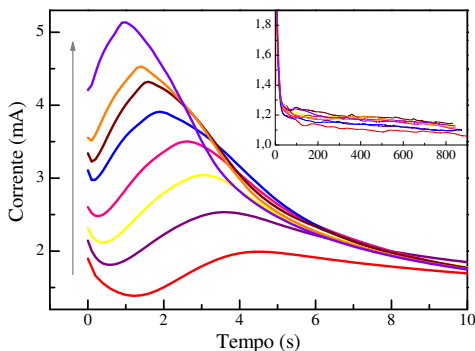


Figura 17: Transientes de corrente (em módulo) em diferentes potenciais. A seta indica o crescimento do módulo do potencial, e o gráfico inserido mostra os transientes para o intervalo de tempo total da eletrossíntese.

menores conforme o módulo do potencial aumenta. Este deslocamento está relacionado ao fato de que, para maiores valores de módulo do potencial, os íons de NO_3^- mais próximos à interface eletrodo/eletrólito são consumidos mais rapidamente, uma vez que o aumento do potencial está associado ao aumento da probabilidade de ocorrência da reação.

Observa-se, a partir da Figura 17, a presença de um mínimo nos instantes iniciais da reação, que se desloca para instantes de tempo maiores quando o módulo do potencial decresce. Esse mínimo é definido pela sobreposição de dois processos: a diminuição da corrente devido à formação da dupla camada (corrente capacitiva)⁹ e o aumento da corrente devido à redução do íon NO_3^- . Além disso, esse mínimo pode estar associado aos processos de adsorção relacionados ao mecanismo de redução do íon NO_3^- em meio aquoso, ou ainda, à cinética da formação das moléculas¹⁰ de $\text{TiO}(\text{OH})_2$, conforme será discutido a seguir.

Em relação aos processos de adsorção, Nobial et al. (2007) mostraram que as espécies NO_3^- , NO_2^- e NO , provenientes da solução e de processos eletroquímicos associados à redução do NO_3^- , podem fi-

⁹Conforme exposto na Seção 3.5, a corrente capacitiva decai exponencialmente com o tempo e, por isso, é importante principalmente nos instantes iniciais. Quando o módulo do potencial diminui, a taxa de redução do íon NO_3^- cai, e a corrente capacitiva pode tornar-se mais importante que o aumento da corrente devido à redução do íon NO_3^- , resultando no aparecimento de um mínimo na curva de transiente de corrente.

¹⁰Ver Equação 3.6.

car adsorvidas sobre a superfície do ITO, diminuindo a área eletroativa. Consequentemente, a taxa de reação (corrente) diminuiria. No entanto, estudos eletroquímicos realizados no contexto de outro trabalho em andamento no LabSiN¹¹ revelaram que esses processos de adsorção não são suficientes para explicar o comportamento dos transientes de corrente da Figura 17. Nesses estudos, as condições experimentais utilizadas foram as mesmas que as do trabalho aqui relatado: célula eletroquímica de três eletrodos¹², o mesmo procedimento para a preparação do eletrodo de ITO¹³ e solução a 22 °C. Como solução eletrolítica, utilizou-se uma solução aquosa de 0,1 mol/l KNO₃, ou seja, com a mesma concentração de íons NO₃⁻ da solução de eletrossíntese deste trabalho. O valor do pH da solução foi ajustado em 2,3 através do acréscimo de H₂SO₄. As curvas de transiente obtidas para os potenciais de -0,95 V_{SCE}, -0,97 V_{SCE}, -0,99 V_{SCE}, -1,01 V_{SCE}, -1,03 V_{SCE}, -1,05 V_{SCE}, -1,07 V_{SCE} e -1,10 V_{SCE} na solução contendo apenas KNO₃ são apresentados na Figura 18.

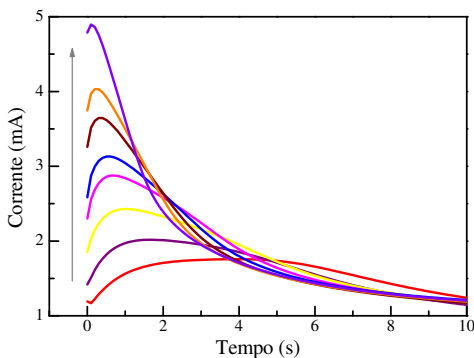


Figura 18: Instantes iniciais dos transientes de corrente (em módulo), em diferentes potenciais, para a solução aquosa de 0,1 mol/l KNO₃. A seta indica o crescimento do módulo do potencial. Dados cedidos por Rafael B. Serpa.

Na Figura 19 estão reunidos os transientes de corrente para os potenciais -0,95 V_{SCE}, -1,01 V_{SCE} e -1,10 V_{SCE}, para as duas soluções eletrolíticas. Pode-se observar que não há a presença do mínimo para as curvas associadas ao potencial de -1,10 V_{SCE}, indicando que a redução

¹¹Pelo mestrando Rafael B. Serpa.

¹²A saber, WE - ITO, CE - lâmina de platina e RE - SCE, ver Seção 5.1.3.

¹³Ver Seção 5.1.1.

do NO_3^- é o processo mais provável quando comparado com a formação da dupla camada ou, ainda, à adsorção dos íons NO_3^- , NO_2^- e NO . A partir da Figura 19 é possível observar também a defasagem entre os transientes de corrente obtidos para o mesmo valor de potencial, sugerindo que a presença de outros elementos no eletrólito retardam a cinética de redução do NO_3^- .

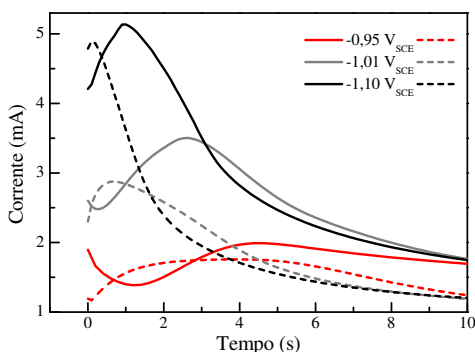


Figura 19: Comparação dos transientes de corrente (em módulo) em diferentes potenciais, para a solução aquosa de 0,1 mol/l KNO_3 (linhas tracejadas) e para a solução de eletrossíntese de TiO_2 (linhas cheias).

O comportamento das curvas de transiente de corrente da Figura 17 nos instantes iniciais pode ainda estar associado à cinética da formação das moléculas de $\text{TiO}(\text{OH})_2$, conforme a discussão iniciada quando da apresentação dessa figura. O gradiente de pH, eletroquimicamente induzido pela redução¹⁴ dos íons NO_3^- promove a formação de moléculas de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ na interface entre o ITO e a solução eletrolítica¹⁵. As moléculas formadas adsorverão na superfície do ITO e começarão a se conectar em estruturas poliméricas, formando aglomerados de *sol*¹⁶. Portanto, dois processos ocorrem, concomitantemente, nos instantes iniciais da eletrossíntese: a formação das moléculas de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ e a formação de aglomerados de *sol*. Com o aumento do módulo do potencial, o gradiente de pH torna-se mais acentuado e ocorre formação de um maior número de moléculas de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ em menos tempo. A abundância de moléculas de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ permite que a

¹⁴Ver Equação 3.5.

¹⁵Ver Equação 3.6 e a discussão sobre o processo de sol-gel eletroquimicamente induzido na Seção 3.6, em especial a Figura 8.

¹⁶Ver etapa 2 da Figura 8.

aglomeração também ocorra de forma mais abrupta. Enquanto isso, em potenciais de menor módulo, o menor número de moléculas de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ formadas torna a aglomeração mais lenta, o que de algum modo dificulta a redução dos íons NO_3^- e reduz a corrente medida.

É importante lembrar que a eletrossíntese realizada no presente trabalho é um processo sol-gel. Nesse tipo de processo, o *gel* resultante da eletrossíntese atua como uma matriz amorfa que é cristalizada através de tratamento térmico. A forma como as moléculas do *gel* estão organizadas, ou seja, a matriz, é afetada pela razão entre a taxa com que ocorre a hidrolização do precursor e aquela com que ocorre a polimerização (que leva à formação do *sol* e do *gel*) (BRINKER; SCHERER, 1990). Por isso, estas taxas afetam também a estrutura dos óxidos obtidos ao final do tratamento térmico. Por sua vez, essas taxas dependem de fatores como reatividade dos precursores, pH e temperatura do meio onde ocorrem as reações, e também da razão entre água e precursores na solução (WANG; YING, 1999). No trabalho aqui relatado, observou-se que o potencial aplicado altera fortemente os transientes de corrente nos instantes iniciais do processo. Conforme mencionado no início desta seção, a corrente medida está associada à redução dos íons NO_3^- e, por isso, o pH eletroquimicamente induzido por essa reação é fortemente alterado, nos instantes iniciais do processo, para diferentes valores de potencial. Desta forma, é provável que a matriz obtida em cada valor de potencial seja alterada pelos diferentes gradientes de pH associados aos instantes iniciais e, por isso, pode-se esperar que as propriedades estruturais dos filmes sejam modificadas com o potencial de eletrossíntese.

As curvas de voltametria cíclica e transiente de corrente fornecem, portanto, duas informações principais. Em primeiro lugar, para temperaturas de banho mais altas, o nível de corrente aumenta e o módulo do potencial em que ocorre o pico de redução diminui. Em segundo lugar, a modificação do potencial de eletrossíntese altera essencialmente os instantes iniciais do processo. As curvas de transiente de corrente não revelam a influência desses instantes no processo posterior de formação do filme, visto que o nível de corrente é semelhante para todos os potenciais. No entanto, por ser a eletrossíntese um processo de sol-gel eletroquimicamente induzido, espera-se que a matriz amorfa seja, de fato, alterada com o valor do potencial de eletrossíntese, e que essa alteração esteja presente também no filme cristalino resultante do tratamento térmico. A caracterização dos filmes de TiO_2 obtidos após o tratamento térmico permitiu verificar a existência dessa influência.

6.2 FASE CRISTALINA: INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS TEMPERATURA DO BANHO, POTENCIAL DE ELETROSSÍNTESE E TEMPERATURA DO TRATAMENTO TÉRMICO

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos para a caracterização estrutural dos filmes de TiO_2 , utilizando as técnicas de micro-espectroscopia Raman e difração de raios-x. A partir dos resultados obtidos, é discutida a influência da temperatura do banho, do potencial de eletrossíntese e da temperatura do tratamento térmico na estrutura cristalina dos filmes.

6.2.1 Micro-espectroscopia Raman

A micro-espectroscopia Raman é uma técnica com alta resolução lateral, da ordem de $10\ \mu\text{m}$ ¹⁷. Por isso, foram adquiridos em média três espectros por amostra, em diferentes regiões da mesma, a fim de checar a reprodutibilidade do sinal Raman nestas regiões, ou seja, a homogeneidade cristalina do filme produzido. Além disso, cada espectro apresentado neste estudo foi obtido sob as mesmas condições analíticas¹⁸: feixe com diâmetro médio de $20\ \mu\text{m}$ focalizado na superfície do filme e acumulação de 3 exposições de 10 s por espectro, cuja média tem por objetivo melhorar a relação sinal/ruído. Durante a caracterização da amostra, não foram observadas variações no espectro, indicando que o filme não sofre degradação durante o processo de exposição ao laser. Por fim, a rotação das amostras em torno do eixo de incidência normal do feixe não alterou os espectros adquiridos, mostrando que as amostras possuem isotropia cristalina e, consequentemente, indicando que as condições de síntese dos filmes não privilegiam o crescimento em nenhuma direção cristalina específica.

Na sequência, são apresentados três conjuntos de resultados, um para cada temperatura de tratamento térmico deste estudo ($400\ ^\circ\text{C}$, $600\ ^\circ\text{C}$ e $700\ ^\circ\text{C}$). De forma geral, estes três conjuntos de resultados apresentam espectros Raman com características semelhantes, com picos que identificam as fases cristalinas anatase e bruquita, como mostra a Figura 20¹⁹. Pode-se identificar a fase anatase pelo seguinte con-

¹⁷A técnica é baseada no espalhamento Raman de um feixe de laser pela amostra, conforme exposto no Capítulo 4. No mesmo capítulo, podem ser encontrados os detalhes experimentais de aquisição dos espectros.

¹⁸Para informações sobre as especificações do equipamento utilizado para este estudo, ver Seção 5.2.1.

¹⁹Para amostras cristalinas, a posição, em frequência, dos picos está associada à

junto de picos observados: 197 (E_g), 399 (B_{1g}), 517 (A_{1g}/B_{1g}), 638 (E_g) e 795 (B_{1g}) cm^{-1} , onde os modos ópticos previstos pela Teoria de Grupos e associados aos modos Raman-ativos da anatase estão entre parênteses²⁰. Em torno das frequências de 144 cm^{-1} e 153 cm^{-1} , pode-se observar dois picos: um localizado em 144 cm^{-1} (E_g), também relacionado à presença da fase anatase; mas aquele localizado em 153 cm^{-1} (A_{1g}) está relacionado unicamente à presença da fase cristalina bruquita²¹. Outros modos Raman-ativos da bruquita também podem estar convoluídos com os modos vibracionais que aparecem em torno de 396 e 636 cm^{-1} , identificados neste caso como os modos Raman-ativos B_{2g} e A_{1g} da bruquita, respectivamente (CAMPOS et al., 2011).

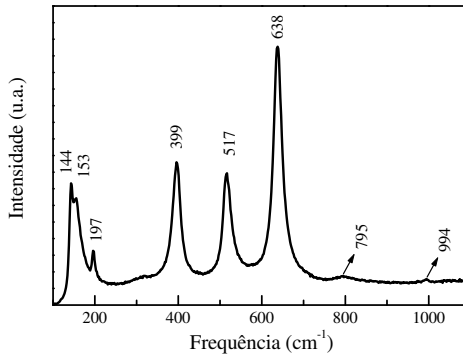


Figura 20: Espectro Raman de um filme de TiO_2 eletrossintetizado a 22 °C e em -1,10 V_{SCE} , e aquecido a 600 °C. Os valores do deslocamento Raman para cada modo estão identificados.

O modo vibracional em 795 cm^{-1} é identificado na literatura como a resposta de mais uma transição associada ao modo vibracional B_{1g} em 399 cm^{-1} (ZHANG et al., 2006; CAMPOS et al., 2011). O modo vibracional em 994 cm^{-1} pode ser associado a variações na morfologia do filme (CAMPOS et al., 2011), que serão abordadas na Seção 6.3.

Entretanto, as intensidades dos modos vibracionais em 153 e 144 cm^{-1} , bem como suas posições em frequência, não permanecem constantes quando, para uma mesma temperatura de tratamento térmico, compara-se espectros adquiridos para amostras produzidas em di-

estrutura cristalina, conforme exposto na Seção 4.3, e por isso o espectro Raman pode ser utilizado na identificação de fases cristalinas.

²⁰Ver Seção 4.3 e Tabela 2.

²¹Ver Tabela 2.

ferentes potenciais de eletrossíntese. Estas modificações mostraram-se mais acentuadas para filmes eletrossintetizados a 22 °C, conforme a Figura 21. Por isso, esta temperatura de banho foi escolhida para um estudo mais aprofundado da influência do potencial de eletrossíntese e da temperatura de tratamento térmico nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos filmes de TiO₂ resultantes.

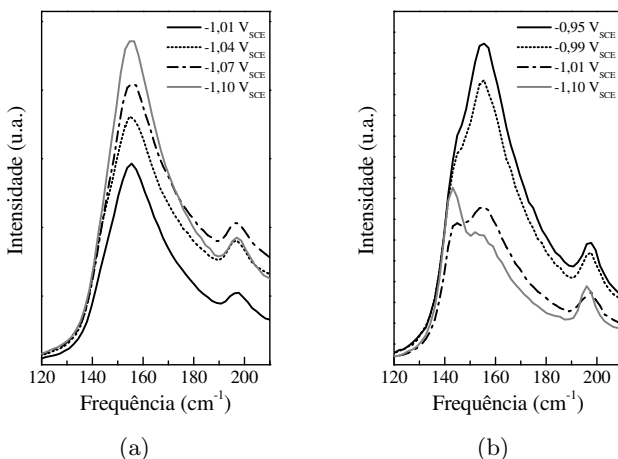


Figura 21: Espectros Raman de filmes de TiO₂ aquecidos a 600 °C, após eletrossíntese em diferentes potenciais, a (a) 10 °C e (b) 22 °C.

Com o objetivo de acompanhar a variação na presença de cada fase cristalina em filmes eletrossintetizados em diferentes potenciais, os espectros foram ajustados²², com curvas lorentzianas associadas a cada um dos modos vibracionais observados e identificados²³. Um ajuste de um espectro, em todo o intervalo de frequência adquirido, é mostrado na Figura 22 (a). As curvas tracejadas mostram os picos obtidos no ajuste e que estão associados aos modos vibracionais das fases anatase e bruquita. No entanto, pode-se observar que, para o ajuste do *background* do espectro, ou seja, da curva de fundo sobreposta aos picos, foram necessárias quatro outras curvas lorentzianas (em cinza). Isto é, o ajuste do *background* elevou para dez o número de curvas essenciais para um bom ajuste do espectro, incrementando proporcionalmente o

²²Utilizando o *software* MicrocalOrigin, versão 6.0.

²³Gouadec e Colombari (2007) indicam que a distribuição da intensidade do espalhamento Raman em torno da frequência associada a cada modo vibracional é uma curva lorentziana.

número de parâmetros livres do ajuste. Isso acarreta erros maiores nos valores de frequência e amplitude das curvas lorentzianas do ajuste. Como pode-se constatar pelas Figuras 22 (a) e (b), a região inicial dos espectros Raman, entre 130 cm^{-1} e 200 cm^{-1} , é a única região livre de ajuste do *background*.

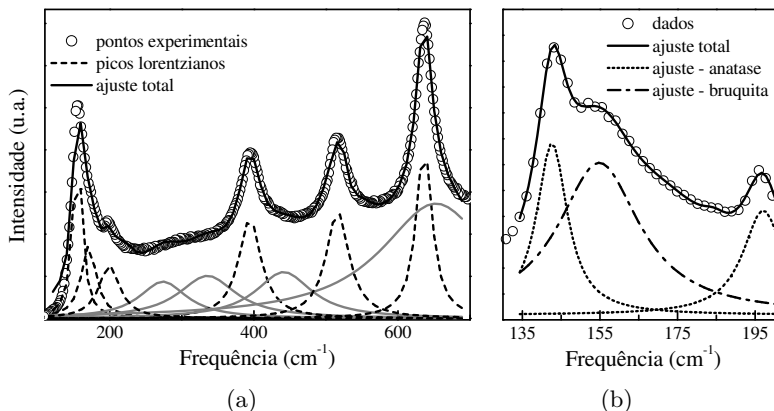


Figura 22: Ajustes de espectros Raman (a) em todo o intervalo de frequências estudado e (b) somente no início do espectro.

A seguir são apresentados e discutidos os espectros Raman de filmes eletrossintetizados a $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ em diferentes potenciais, sendo cada seção referente a uma temperatura de tratamento térmico. Nestes espectros, a alteração da estrutura cristalina com o potencial foi acompanhada através dos ajustes da região inicial dos espectros, entre 130 cm^{-1} e 200 cm^{-1} , conforme justificado acima.

6.2.1.1 Tratamento térmico a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$

A Figura 23 reúne todos os espectros Raman obtidos para as amostras aquecidas a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os 5 espectros correspondem a amostras produzidas nos seguintes potenciais de eletrossíntese: $-0,95\text{ V}_{\text{SCE}}$, $-0,99\text{ V}_{\text{SCE}}$, $-1,01\text{ V}_{\text{SCE}}$, $-1,05\text{ V}_{\text{SCE}}$ e $-1,10\text{ V}_{\text{SCE}}$. Nesta figura, pode-se observar a mudança na relação entre as intensidades dos picos associados aos modos vibracionais e a intensidade do *background* para filmes eletrossintetizados em diferentes potenciais: conforme o módulo do potencial de eletrossíntese aumenta, a intensidade do *background* perde

importância em relação à intensidade dos picos. Sendo os picos associados aos modos vibracionais do TiO_2 cristalino, a melhor definição dos mesmos em relação ao *background* deve estar relacionada a um aumento na quantidade de material cristalino nos filmes; ou seja, os filmes eletrossintetizados em potenciais de maior módulo apresentam maior cristalinidade quando comparados àqueles eletrossintetizados em potenciais de menor módulo.

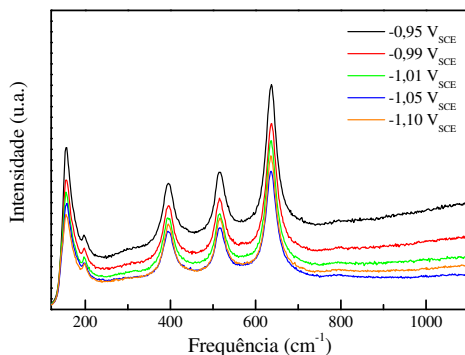


Figura 23: Espectros Raman de filmes de TiO_2 eletrossintetizados em diferentes potenciais e aquecidos a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

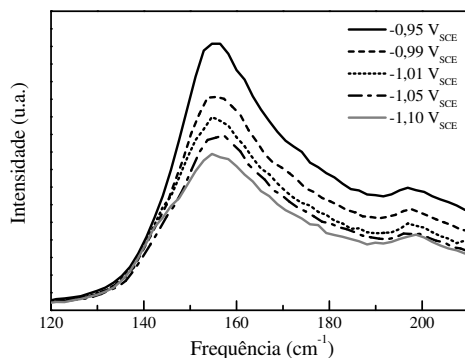


Figura 24: Espectros Raman, na região entre 120 cm^{-1} e 210 cm^{-1} , de filmes de TiO_2 eletrossintetizados em diferentes potenciais e aquecidos a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

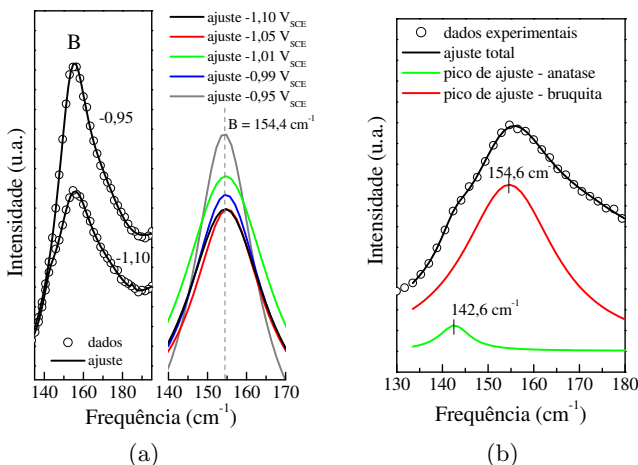


Figura 25: Ajustes dos espectros Raman de filmes de TiO₂ (400 °C) eletrossintetizados (a) em diferentes potenciais, evidenciando a posição das curvas ajustadas para bruquita; e (b) em -1,10 V_{SCE}, para anatase e bruquita.

A variação dos espectros no intervalo compreendido entre as frequências de 120 cm⁻¹ e 210 cm⁻¹ (intervalo onde realizaram-se os ajustes) pode ser melhor visualizada na Figura 24. A Figura 25(a) apresenta os ajustes obtidos para o modo Raman associado à fase bruquita (indicado pela letra maiúscula B). O primeiro gráfico compara o comportamento observado, na região do ajuste, para os espectros dos filmes eletrossintetizados em -0,95 V_{SCE} e -1,10 V_{SCE}. Com o segundo gráfico, é possível verificar que a posição em frequência do modo Raman que identifica a fase bruquita não apresenta um deslocamento significativo. Entretanto, o alargamento do pico observado no espectro do filme de -1,10 V_{SCE} sugere a existência de um novo modo vibracional convoluído com o original da bruquita. De fato, o ajuste realizado neste espectro é descrito por duas curvas lorentzianas, como apresentado na Figura 25(b). É possível identificar o pico principal em 154,6 cm⁻¹, valor que se aproxima daquele obtido no ajuste da curva referente à amostra produzida em -0,95 V_{SCE} (154,4 cm⁻¹, ver Figura 25(a)). A Tabela 3 lista os demais valores em frequência dos picos dos ajustes que foram relacionados ao modo vibracional associado à fase bruquita,

assim como os valores de ajustes que serão apresentados nas próximas seções.

Este conjunto de resultados indica que a fase anatase é predominante, visto que o conjunto de modos a ela associados está fortemente presente, independentemente do valor de potencial usado na eletrossíntese do filme de TiO_2 . A variação da forma do pico em torno de 154 cm^{-1} , entretanto, sugere uma dependência da quantidade de fase cristalina bruquita com o potencial. Com o surgimento do pico de anatase no potencial de $-1,10\text{ V}_{\text{SCE}}$ associado ao alargamento do pico de bruquita, bem como a diminuição da intensidade deste último, é plausível afirmar que a presença da fase bruquita é máxima para os menores valores (em módulo) de potencial de eletrossíntese.

Tabela 3: Posição em frequência (cm^{-1}) dos picos de anatase (A) e bruquita (B) nos ajustes dos espectros Raman.

V_{SCE}	400 °C		600 °C		700 °C	
	B	A	B	A	B	A
-0,95	154,4	-	154,3	143,8	152,6	142,9
-0,99	154,7	-	154,7	143,5	153,0	142,7
-1,01	154,7	-	-	-	-	-
-1,05	155,1	-	154,4	142,9	152,6	142,7
-1,10	154,6	142,6	154,8	142,7	152,6	142,4

6.2.1.2 Tratamento térmico a 600 °C

A Figura 26 apresenta os espectros Raman obtidos para as amostras eletrossintetizadas nos seguintes potenciais: $-0,95\text{ V}_{\text{SCE}}$, $-0,99\text{ V}_{\text{SCE}}$, $-1,01\text{ V}_{\text{SCE}}$, $-1,05\text{ V}_{\text{SCE}}$ e $-1,10\text{ V}_{\text{SCE}}$ e aquecidas a 600 °C. Observa-se que os espectros são semelhantes, uma vez que apresentam, de forma geral, o mesmo conjunto de modos vibracionais. Diferenças significativas ocorrem, porém, no intervalo entre as frequências de 120 cm^{-1} e 210 cm^{-1} . A Figura 27, que contém os espectros Raman neste intervalo de frequências, revela que, à medida que o módulo do potencial de eletrossíntese aumenta, o modo vibracional associado à fase cristalina anatase (em torno de 143 cm^{-1}) fica mais definido. Comportamento inverso é verificado para o modo em torno de 154 cm^{-1} , associado à fase bruquita, que perde intensidade concomitantemente à melhor definição do pico em 142 cm^{-1} .

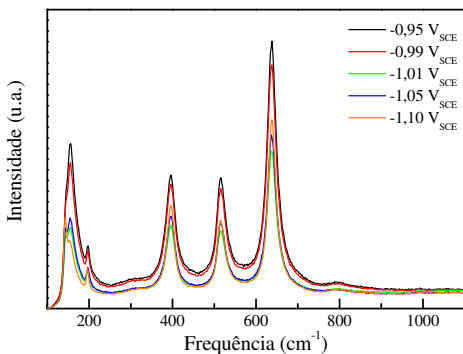


Figura 26: Espectros Raman de filmes de TiO_2 eletrossintetizados em diferentes potenciais e aquecidos a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

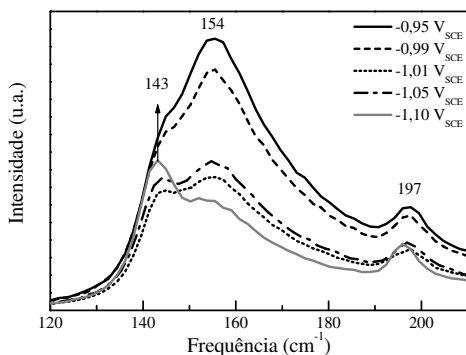


Figura 27: Espectros Raman, na região entre 120 cm^{-1} e 210 cm^{-1} , de filmes de TiO_2 eletrossintetizados em diferentes potenciais e aquecidos a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

O surgimento do modo Raman associado ao valor de 143 cm^{-1} fica mais claro com os ajustes dos espectros. Utilizando três curvas lorentzianas para o ajuste, pode-se avaliar os deslocamentos Raman associados aos picos em torno de 154 cm^{-1} e 143 cm^{-1} . A Figura 28(a) mostra os ajustes realizados nos espectros de amostras produzidas para os potenciais de eletrossíntese de $-0,95\text{ V}_{\text{SCE}}$ e $-1,10\text{ V}_{\text{SCE}}$. A fase anatase nesta figura é indicada pela letra maiúscula A, e as curvas lorentzianas do ajuste que estão associadas à fase anatase, para os

outros potenciais estudados, estão apresentados no gráfico ao lado. O valor de $142,7 \text{ cm}^{-1}$ corresponde à posição, em frequência, do pico de ajuste obtido para o potencial de $-1,10 \text{ V}_{\text{SCE}}$. À medida que o valor do módulo do potencial diminui, a posição dos picos dos ajustes, para os demais espectros, apresentam valores maiores; ou seja, observa-se um deslocamento Raman para maiores valores de frequência. A Tabela 3 reúne os valores, em frequência, obtidos nos ajustes para cada valor de potencial estudado.

A Figura 28(b) apresenta, de forma semelhante, os resultados dos ajustes associados à descrição da fase bruquita, indicada na figura pela letra maiúscula B. Novamente, são apresentados os espectros e o ajuste final obtidos para as amostras produzidas em $-0,95 \text{ V}_{\text{SCE}}$ e $-1,10 \text{ V}_{\text{SCE}}$. No gráfico à direita da Figura 28(b), são mostradas as curvas lorentzianas que ajustam este modo vibracional para outros valores de potencial estudados. A partir deste gráfico e dos valores apresentados na Tabela 3, é possível observar que o pico Raman em torno de 154 cm^{-1} não apresenta tendência de deslocamento. Este modo Raman, entretanto, perde intensidade à medida que o módulo do potencial aumenta (ver Figura 28(b)). Enquanto isso, conforme apresentado na Figura 28(a), o modo vibracional em torno de 143 cm^{-1} torna-se mais definido e intenso. Estes dois comportamentos simultâneos sugerem que, para o tratamento térmico a $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, o menor valor do módulo do potencial de eletrossíntese é a condição onde o filme de TiO_2 apresenta a maior quantidade da fase cristalina bruquita.

6.2.1.3 Tratamento térmico a $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$

A Figura 29 reúne os espectros Raman obtidos para as amostras aquecidas a $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$, para os seguintes potenciais de eletrossíntese: $-0,95 \text{ V}_{\text{SCE}}$, $-0,99 \text{ V}_{\text{SCE}}$, $-1,01 \text{ V}_{\text{SCE}}$, $-1,05 \text{ V}_{\text{SCE}}$ e $-1,10 \text{ V}_{\text{SCE}}$. Conforme o que já foi observado para os conjuntos de resultados Raman obtidos para os outros dois valores de temperatura de tratamento térmico, é possível observar que os espectros dos filmes eletrossintetizados em diferentes potenciais são semelhantes entre si. Novamente são observadas, porém, diferenças significativas no intervalo do espectro que corresponde às frequências entre 120 cm^{-1} e 210 cm^{-1} . A Figura 30 apresenta os espectros neste intervalo de frequência, revelando que, à medida que o módulo do potencial de eletrossíntese aumenta, o modo vibracional associado à fase cristalina anatase torna-se mais definido e intenso. Um comportamento inverso é, mais uma vez, verificado para

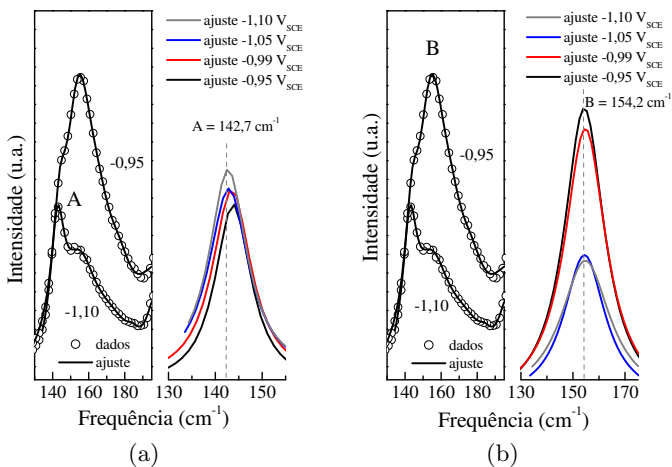


Figura 28: Ajustes da região inicial dos espectros para diferentes potenciais (600 °C), evidenciando a posição dos picos ajustados para (a) anatase e (b) bruquita.

a fase bruquita, associada ao pico em 154 cm^{-1} .

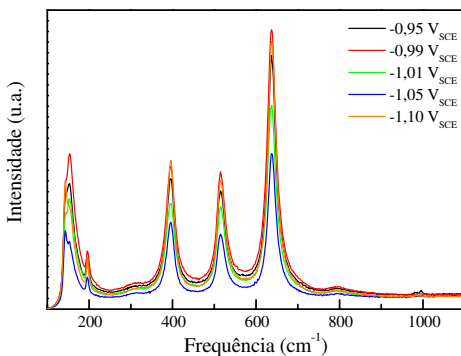


Figura 29: Espectros Raman de filmes de TiO_2 eletrossintetizados em diferentes potenciais e aquecidos a 700 °C.

A Figura 31 apresenta os resultados dos ajustes dos espectros Raman utilizando três curvas lorentzianas, a fim de avaliar os desloca-

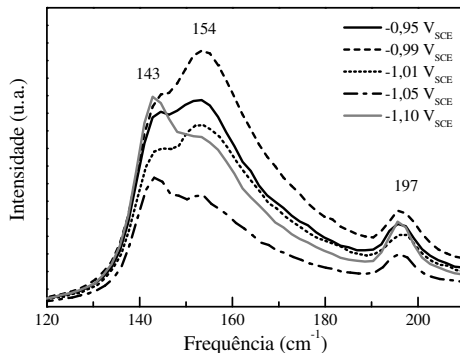


Figura 30: Espectros Raman, na região entre 120 e 210 cm^{-1} de filmes de TiO_2 eletrossintetizado em diferentes potenciais e aquecidos a 700 $^{\circ}\text{C}$.

mentos dos modos em torno de 154 cm^{-1} e 143 cm^{-1} . A Figura 31(a) apresenta os ajustes realizados nos espectros das amostras eletrossintetizadas em -0,95 V_{SCE} e -1,10 V_{SCE} . A fase anatase é indicada, nesta figura, pela letra maiúscula A, e as curvas lorentzianas resultantes dos ajustes para os demais potenciais estão apresentadas no gráfico ao lado. O valor de 142,4 cm^{-1} corresponde à posição do modo associado à anatase obtido no ajuste do espectro para o potencial de -1,10 V_{SCE} . Conforme o que já foi visto para o conjunto de amostras aquecidas a 600 $^{\circ}\text{C}$, à medida que o módulo do potencial de eletrossíntese diminui, os ajustes para os demais potenciais fornecem posições, em frequência, cada vez maiores, ou seja, observa-se que o modo vibracional sofre um deslocamento para maiores valores de frequência, ainda que mais discreto que o deslocamento observado para amostras aquecidas a 600 $^{\circ}\text{C}$. A Tabela 3 lista os valores em frequência dos ajustes realizados.

A Figura 31(b) apresenta, de forma semelhante, os resultados dos ajustes associados à descrição da fase bruquita, indicada na figura através da letra maiúscula B. A partir deste gráfico e dos valores reunidos na Tabela 3, é possível observar que a posição em frequência do modo Raman, agora em torno de 153 cm^{-1} , não apresenta tendência de deslocamento. Entretanto, este modo Raman, associado à fase bruquita, perde intensidade à medida que o módulo do potencial aumenta (ver Figura 31(b)). Os resultados apresentados na Figura 31(a) evidenciam que o modo vibracional em 143 cm^{-1} torna-se mais definido e intenso.

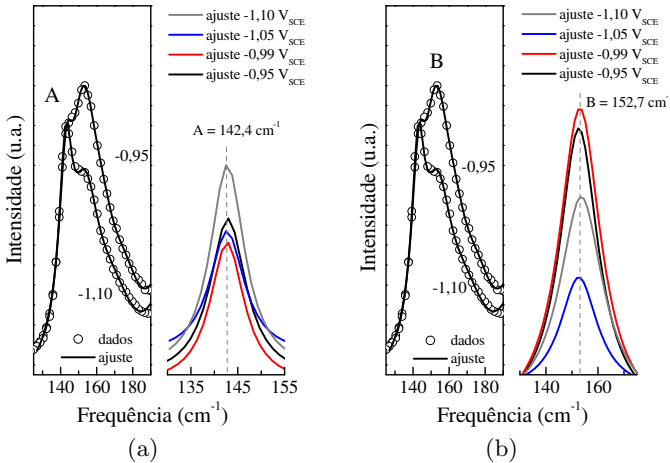


Figura 31: Ajustes da região inicial dos espectros para diferentes potenciais (700 °C), evidenciando a posição dos picos ajustados para (a) anatase e (b) bruquita.

O comportamento apresentado por ambos os modos vibracionais indica que o menor valor (em módulo) do potencial de eletrossíntese é a condição onde o filme de TiO₂ apresenta a maior quantidade da fase cristalina bruquita. Realizando a comparação com os resultados obtidos para as temperaturas de tratamento térmico de 400 °C e 600 °C, observa-se que a fase cristalina anatase é mais intensa na condição de -1,10 V_{SCE}. Este resultado está de acordo com que é apresentado por Campos et al. (2011).

Uma análise geral dos espectros Raman obtidos para todos os filmes de TiO₂ produzidos no presente estudo revela que a fase bruquita coexiste com a fase anatase para qualquer condição de potencial de eletrossíntese e temperatura de tratamento térmico, sendo a máxima quantidade da fase bruquita observada na amostra produzida com o menor valor, em módulo, do potencial de eletrossíntese e com a menor temperatura de tratamento térmico. Os resultados também permitem sugerir que os filmes com melhor cristalinidade são aqueles associados aos espectros obtidos para as amostras produzidas no maior valor de potencial (em módulo).

Foi possível verificar, para qualquer temperatura de tratamento

térmico utilizada no presente estudo, que:

- (i) não é observado deslocamento Raman significativo em torno da posição do modo vibracional em 154 cm^{-1} , em função do potencial;
- (ii) a intensidade do pico em torno de 154 cm^{-1} é função do potencial de eletrossíntese; à medida que o valor do potencial aumenta em módulo, a formação da fase bruquita é menos favorecida durante o tratamento térmico;
- (iii) independente da temperatura de tratamento térmico, a intensidade do modo vibracional em torno de 143 cm^{-1} aumenta com o aumento do módulo do potencial de eletrossíntese, sugerindo que o maior potencial em módulo potencializa a maior quantidade da fase cristalina anatase;
- (iv) independente da temperatura do tratamento térmico, à medida que o módulo do potencial aumenta é observado um deslocamento Raman do pico em torno de 143 cm^{-1} para menores valores de frequência, o que pode estar associado à variações no tamanho do cristalito de TiO_2 .

6.2.2 Difração de raios-x

Nesta seção serão apresentados os difratogramas de raios-x obtidos a partir dos mesmos conjuntos de amostras estudadas com a micro-espectroscopia Raman. A interpretação dos resultados poderá ser comparada àqueles encontrados na seção anterior. Os difratogramas aqui apresentados foram obtidos com um feixe linear de raios-x, que incide tanto no filme quanto no substrato. A informação sobre a amostra fornecida por esta técnica é volumétrica, incluindo a resposta do filme e do substrato. É importante levar esta diferença em consideração para comparação dos resultados de difração de raios-x com aqueles da micro-espectroscopia Raman. Para melhorar a razão sinal/ruído dos dados, cada difratograma é a soma de dez varreduras consecutivas, cada uma realizada com um passo de varredura de $0,007^\circ$. Pelos motivos explicados no início da Seção 6.2.1, a difração de raios-x foi realizada em filmes de TiO_2 eletrossintetizados a $22\text{ }^\circ\text{C}$ nos seguintes valores de potencial: $-0,95\text{ V}_{\text{SCE}}$, $-0,97\text{ V}_{\text{SCE}}$, $-0,99\text{ V}_{\text{SCE}}$, $-1,01\text{ V}_{\text{SCE}}$, $-1,03\text{ V}_{\text{SCE}}$, $-1,05\text{ V}_{\text{SCE}}$, $-1,07\text{ V}_{\text{SCE}}$ e $-1,10\text{ V}_{\text{SCE}}$, e aquecidos a $400\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ e $700\text{ }^\circ\text{C}$.

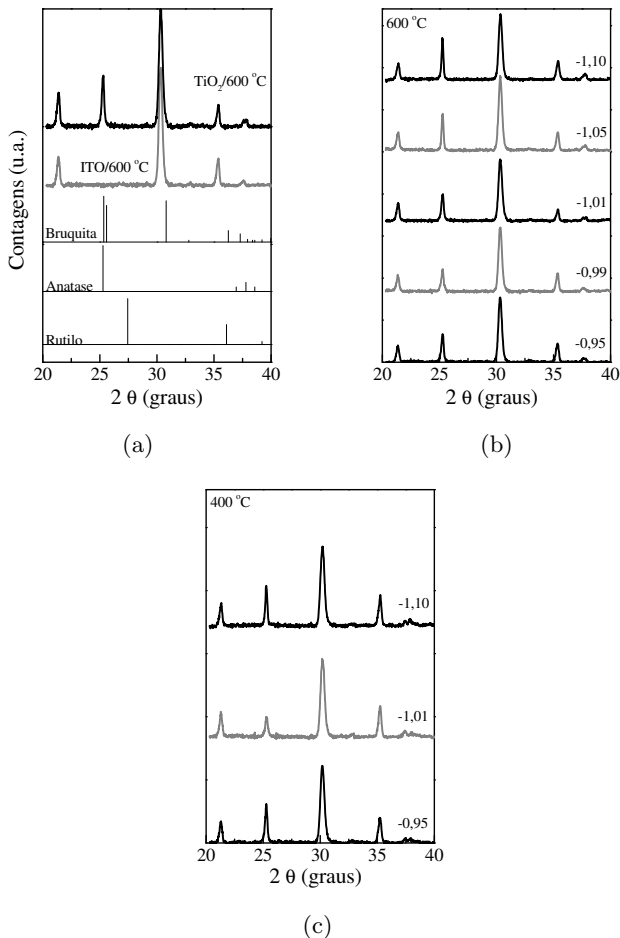


Figura 32: Difratomogramas de raios-x dos filmes eletrossintetizados em diversos potenciais e aquecidos a (b) 600 $^\circ\text{C}$ e (c) 400 $^\circ\text{C}$. Os difratogramas encontram-se deslocados verticalmente para melhor visualização.

De forma geral, os difratogramas apresentaram características semelhantes, independentemente dos parâmetros de síntese. A Figura 32(a) mostra um difratograma representativo do conjunto de amostras, juntamente com o difratograma de uma lâmina de ITO aquecida à mesma temperatura do filme de TiO_2 . Também são mostradas as li-

nhas, com as intensidades correspondentes, associadas às fases cristalinas rutilo, anatase e bruquita do TiO_2 , retiradas de ICDD 01-076-0317, ICDD 00-021-1272 e ICDD 00-029-1360, respectivamente²⁴. É possível identificar, no difratograma do filme de TiO_2 , dois picos localizados em $2\theta = 21,34^\circ$ e $35,31^\circ$, inequivocamente associados ao substrato de ITO. O pico em $2\theta = 37,7^\circ$ pode ser associado tanto ao substrato como às fases anatase e bruquita. Aquele localizado em $2\theta = 30,38^\circ$ pode ser uma convolução do pico do ITO e da linha localizada em $2\theta = 30,808^\circ$ da fase bruquita (CAMPOS et al., 2011). O pico localizado, aproximadamente, em $2\theta = 25,3^\circ$ pode ser associado somente às fases anatase e bruquita. É importante notar que nenhum dos picos associados à fase rutilo pode ser identificado no difratograma do filme de TiO_2 .

A Figura 32(b) apresenta difratogramas para filmes de TiO_2 eletrossintetizados em cinco diferentes valores de potencial e aquecidos a 600°C ; enquanto a Figura 32(c) reúne os difratogramas de filmes eletrossintetizados em três diferentes valores de potencial e aquecidos a 400°C . O pico estreito em torno de $2\theta = 25,3^\circ$ indica a alta cristalinidade dos filmes, independentemente do potencial e da temperatura, mas não é possível, nessa escala, perceber diferenças na fase cristalina dos filmes com a variação do potencial.

Observando com mais atenção o pico em torno de $2\theta = 25,3^\circ$, é possível verificar a dependência da fase cristalina com o potencial de eletrossíntese, assim como foi concluído a partir dos espectros Raman dos mesmos filmes. Inicialmente, serão analisados os difratogramas dos filmes aquecidos a 600°C , visto que a dependência da fase cristalina com o potencial é bem evidente para esta temperatura de tratamento térmico, conforme resultados apresentados na Seção 6.2.1.2. A Figura 33 destaca esse pico para três diferentes valores de potencial de eletrossíntese e temperatura de tratamento térmico de 600°C . Sendo a radiação incidente monocromática, a deconvolução destes picos em duas curvas lorentzianas permite concluir que são picos de diferentes fases cristalinas²⁵. Os picos em menores valores de 2θ foi associado à linha $K_{\alpha 1}$ (101) da anatase, localizada em $2\theta = 25,28^\circ$. Os picos em maiores valores de 2θ foi associado à linha $K_{\alpha 1}$ (120) da bruquita, localizada em $2\theta = 25,34^\circ$.

Na Figura 33, os pontos experimentais tiveram seus valores nor-

²⁴ICDD (*International Centre for Diffraction Data*, Centro Internacional de Dados de Difração) é uma organização que se dedica a coletar, publicar e distribuir dados de difração de raios-x para a identificação de materiais cristalinos [tradução do autor]. Fonte: (ICDD, 2012). Os números identificam uma ficha na base de dados dos ICDD.

²⁵A deconvolução foi realizada utilizando o *software* MicrocalOrigin, versão 6.0.

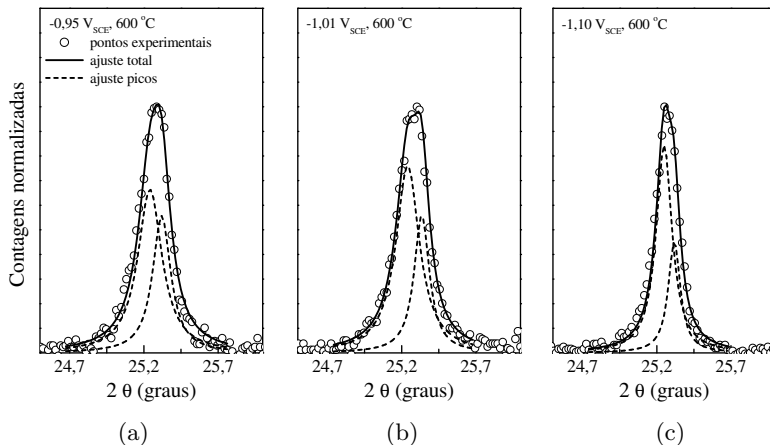


Figura 33: Deconvolução do pico em torno de $2\theta = 25,3^\circ$, para os difratogramas dos filmes eletrossintetizados em (a) $-0,95 V_{SCE}$, (b) $-1,01 V_{SCE}$ e (c) $-1,10 V_{SCE}$, e aquecidos a $600^\circ C$.

malizados, de forma que o pico apresentasse o número máximo de contagens igual a 1, e possibilitando a comparação das intensidades relativas dos picos ajustados para diferentes filmes. A primeira constatação derivada desta figura é que a cristalinidade do filme melhora com o aumento do módulo do potencial de síntese, visto que o pico observado neste intervalo de 2θ e associado somente ao TiO_2 cristalino torna-se mais estreito. Este fato indica que o tamanho dos cristalitos do filme aumenta (CULLITY, 1978).

Pode-se observar ainda, na Figura 33, que o pico do ajuste associado à anatase (menores valores de 2θ) torna-se mais estreito e intenso quando o módulo do potencial de eletrossíntese do filme aumenta. O pico do ajuste associado à bruquita, por outro lado, torna-se mais estreito e menos intenso. Ou seja, o aumento do módulo do potencial de eletrossíntese aumenta a cristalinidade dos filmes e, concomitantemente, privilegia a fase anatase nos filmes de TiO_2 produzidos, o que está em acordo com as conclusões da Seção 6.2.1.2.

Utilizou-se um procedimento análogo para analisar os difratogramas dos filmes de TiO_2 eletrossintetizados em $-0,95 V_{SCE}$, $-1,01 V_{SCE}$ e $-1,10 V_{SCE}$ e aquecidos a $400^\circ C$. A Figura 34 reúne os picos localizados em torno de $2\theta = 25,3^\circ$ dos difratogramas destes filmes, bem como os picos deconvoluídos e associados às fases cristalinas anatase

($2\theta = 25,28^\circ$) e bruquita ($2\theta = 25,34^\circ$).

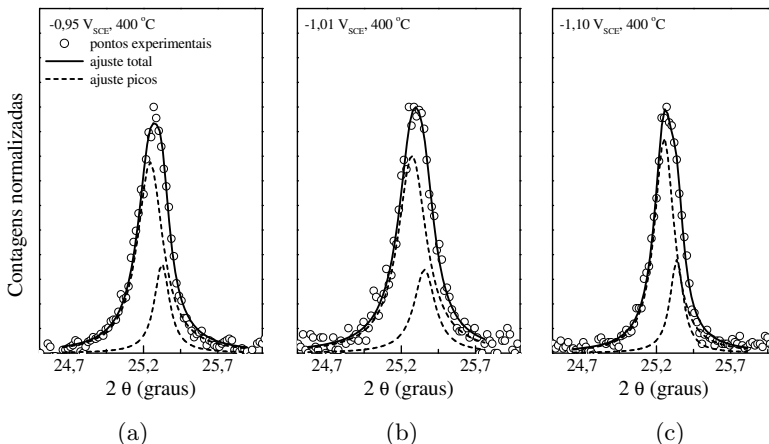


Figura 34: Deconvolução do pico em torno de $2\theta = 25,3^\circ$, para os difratogramas dos filmes eletrossintetizados em (a) -0,95, (b) -1,01 e (c) -1,10 V_{SCE} , e aquecidos a $400^\circ C$.

A Figura 34 permite constatar, a partir do estreitamento do pico observado, que a cristalinidade dos filmes de TiO_2 aquecidos a $400^\circ C$ melhora com o aumento do módulo do potencial de eletrossíntese. O pico resultante do ajuste e associado à bruquita (em maiores valores de 2θ) tem sua intensidade praticamente inalterada, mas torna-se mais estreito com o aumento do módulo do potencial; comportamento semelhante pode ser observado para o pico associado à anatase. Estas constatações indicam que a proporção entre as fases cristalinas bruquita e anatase permanece aproximadamente constante independentemente do potencial de eletrossíntese. A análise dos difratogramas de raios-x dos filmes aquecidos a $400^\circ C$ confirma, portanto, o resultado obtido na Seção 6.2.1.1: o aumento do módulo do potencial de eletrossíntese melhora a cristalinidade destes filmes e a presença da fase bruquita permanece praticamente inalterada.

Não foi possível tratar da mesma forma os difratogramas dos filmes aquecidos a $700^\circ C$. A alta temperatura do tratamento térmico deformou a lâmina de vidro e a consequente deformação dos filmes provoca deslocamentos (em 2θ) dos difratogramas, que podem ser diferentes para diferentes amostras. Por isso, os difratogramas dos filmes aquecidos a $700^\circ C$ foram utilizados simplesmente para comprovar a

cristalinidade do material e não serão aqui apresentados.

Utilizando-se o resultado dos ajustes para os filmes aquecidos a 400 °C e 600 °C, a fórmula de Scherrer²⁶ fornece uma estimativa para o tamanho médio dos cristalitos. Para este cálculo, não foi eliminada do pico a largura resultante do aparato experimental e, por isso, os valores de tamanho de cristalito encontrados apenas mostram, de forma qualitativa, tendências da variação destes valores com o potencial de eletrossíntese e não seus valores absolutos. A Figura 35 apresenta os tamanhos de cristalito para a fase anatase, estimados a partir dos picos dos ajustes; e as barras de erro estão associadas à propagação de erros dos ajustes. Percebe-se que o tamanho dos cristalitos tende a aumentar para filmes eletrossintetizados em potencial de maior módulo. A fase bruquita é minoritária nos filmes do presente estudo, e o cálculo dos tamanhos de cristalito para esta fase, realizado de forma análoga à apresentada acima, não foi conclusivo, com barras de erro tão grandes que impedem a sugestão de qualquer tendência.

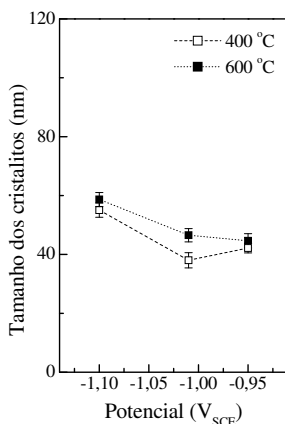


Figura 35: Variação do tamanho dos cristalitos para a fase anatase com o potencial de eletrossíntese dos filmes de TiO₂ aquecidos a 400 °C e 600 °C.

Mesmo assim, pode-se afirmar que o tamanho dos cristalitos dos filmes de TiO₂ do presente estudo está, no mínimo, entre 40 e 60 nm (Figura 35), indicando que as regiões monocristalinas são mais extensas do que as relatadas em outros trabalhos: para filmes eletrossintetizados

²⁶Ver Equação A.3.

a partir da mesma solução eletrolítica, foram reportados valores de 17 nm e 25 nm, por Chettah et al. (2009) e Karuppuachamy et al. (2002), respectivamente. Estes valores foram estimados também a partir da fórmula de Scherrer, mas associando o pico em torno de $2\theta = 25,3^\circ$ somente à linha (101) da fase anatase. Caso o mesmo procedimento fosse aqui adotado, a convolução com o pico da bruquita deveria ser desconsiderada nos difratogramas e o tamanho de cristalito seria subestimado, ficando em torno de 35 nm, de qualquer forma maior que os valores reportados pelos outros autores.

Assim, a análise dos difratogramas de raios-x desenvolvida nesta seção permitiu corroborar os principais resultados de micro-espectroscopia Raman relacionados à variação da fase cristalina dos filmes de TiO_2 com o potencial de eletrossíntese e a temperatura de tratamento térmico, a saber:

- (i) que a cristalinidade dos filmes é maior quanto maior o módulo do potencial de eletrossíntese, independentemente da temperatura de tratamento térmico;
- (ii) que as fases cristalinas bruquita e anatase coexistem em todos os filmes de TiO_2 , independentemente do potencial de eletrossíntese e da temperatura de tratamento térmico.

6.2.3 Dependência da estrutura cristalina dos filmes de TiO_2 com os parâmetros de síntese

A concordância dos resultados sobre a estrutura cristalina dos filmes de TiO_2 do presente estudo, resultados estes obtidos através de duas técnicas de caracterização independentes, permite afirmar a forte dependência da estrutura cristalina com os parâmetros de síntese dos filmes.

Para uma temperatura fixa de tratamento térmico, observou-se a coexistência das fases anatase e bruquita em todos os filmes produzidos, independentemente do potencial, sendo a presença da fase bruquita máxima para os filmes eletrossintetizados em potenciais de menor módulo. Como mencionado na Seção 6.1.2, a estrutura do *gel* define uma matriz amorfa para a estrutura cristalina obtida após o tratamento térmico. Na mesma seção, discutiu-se a influência do potencial nos instantes iniciais da formação dos filmes, principalmente devido à cinética de formação das moléculas de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ e sua aglomeração polimérica (*sol*). Não foi possível, naquele momento, afirmar que essa influência

estende-se ao crescimento do filme como um todo. Com a constatação de que a estrutura cristalina é afetada pelo potencial de eletrossíntese, essa influência foi confirmada.

Em seu trabalho, Reyes-Coronado et al. (2008) obtiveram nanopartículas com fases puras de anatase, bruquita e rutilo, por síntese hidrotérmica; os autores sugerem que a formação das diferentes fases está associada à competição entre a nucleação e crescimento das nanopartículas. Em condições de síntese em que a nucleação das nanopartículas é mais rápida que o seu crescimento, a fase anatase foi favorecida. A partir do relato de Reyes-Coronado et al. (2008) e dadas as diferenças entre o método de síntese utilizado por aqueles autores e o utilizado no presente trabalho, propõe-se que, no contexto do presente estudo, a fase anatase é favorecida quando o processo de aglomeração das moléculas de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ e formação de aglomerados de *sol* acontece mais rapidamente, ou seja, para os filmes eletrossintetizados em potenciais de maior módulo²⁷.

A matriz amorfa do *gel* de oxi-hidróxido de titânio é, portanto, determinada pelo potencial de eletrossíntese. A energia térmica fornecida à matriz pelo tratamento térmico promove a cristalização do *gel* e o aumento da temperatura do tratamento térmico é capaz de transformar uma maior quantidade de material amorfo em TiO_2 cristalino. Esse comportamento também foi observado por Campos et al. (2011) para filmes de TiO_2 eletrossintetizados sobre ITO com a mesma solução eletrolítica, porém a 10 °C, e para um único potencial de eletrossíntese (-1,10 V_{SCE}). Assim como neste trabalho, o presente estudo revelou a coexistência das fases anatase e bruquita nos filmes, e que a presença da fase bruquita é máxima para a temperatura de tratamento térmico de 400 °C. Como nesta referência, o tamanho estimado dos cristalitos não variou significativamente com a temperatura de tratamento térmico. Entretanto, o tamanho médio dos cristalitos estimados no estudo aqui relatado (com solução eletrolítica mantida à temperatura de 22 °C), é superior àqueles obtidos no estudo de Campos et al. (2011), revelando que o aumento na temperatura do banho favorece o aumento do tamanho dos cristalitos.

Por fim, os maiores valores (em módulo) de potencial e as maiores temperaturas de tratamento térmico fornecem a melhor condição de estrutura cristalina para aplicação de filmes de TiO_2 eletrossintetizados catodicamente em dispositivos. Em filmes com cristalitos maiores, as regiões de fronteira, onde elétrons poderiam ficar armadilhados, apresentam menor influência nas propriedades de transporte eletrônico do

²⁷Ver Seção 6.1.2.

filme. Devido ao aumento da cristalinidade e do tamanho das regiões monocristalinas (cristalitos) para estes parâmetros de síntese, o transporte de carga deve ser favorecido (CROSSLAND et al., 2009).

6.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Utilizamos a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para estudar como a variação da matriz amorfa de oxi-hidróxido de titânio com o potencial de eletrossíntese²⁸ afeta a morfologia dos filmes de TiO₂. Nesta seção, as imagens de MEV no modo de detecção de elétrons secundários (SE)²⁹ são analisadas para estudar a variação da morfologia dos filmes de TiO₂ eletrossintetizados a 22 °C em diferentes valores de potencial, e aquecidos a 400 °C, 600 °C e 700 °C. A comparação destas imagens com aquelas obtidas no modo de detecção de elétrons retroespalhados (BSE)³⁰ é utilizada para estudar como morfologia e composição química estão relacionadas nestes filmes.

Inicialmente, serão apresentadas as imagens dos filmes de TiO₂ aquecidos a 600 °C, pois nestes filmes a variação de fase cristalina com o potencial é mais clara do que para os filmes aquecidos a 400 °C, e também porque não sofreram deformação como aqueles aquecidos a 700 °C³¹.

A Figura 36 apresenta imagens de MEV (modo SE) que revelam a topografia dos filmes aquecidos a 600 °C. Pode-se observar que a morfologia dos filmes é composta por duas estruturas topológicas principais:

- (i) uma homogênea e fechada, mais profunda, e que por isso aparece mais escura nas imagens;
- (ii) sobre ela, cresce uma estrutura granular com grãos aproximadamente esféricos; essa estrutura encontra-se acima da outra, visto que sua cor é mais clara nas imagens.

A distribuição da segunda estrutura sobre a primeira é favorecida pelo aumento do potencial de eletrossíntese, como pode-se observar pelo aumento na quantidade de grãos nas imagens da Figura 36. Ou seja, os filmes apresentam uma morfologia cada vez mais homogênea e porosa conforme o potencial de eletrossíntese aumenta.

²⁸Conforme resultados da Seção 6.1.2

²⁹*Secondary Electrons*; ver Apêndice B.

³⁰*Backscattering Secondary Electrons*; ver Apêndice B.

³¹Conforme relatado na Seção 6.2.2.

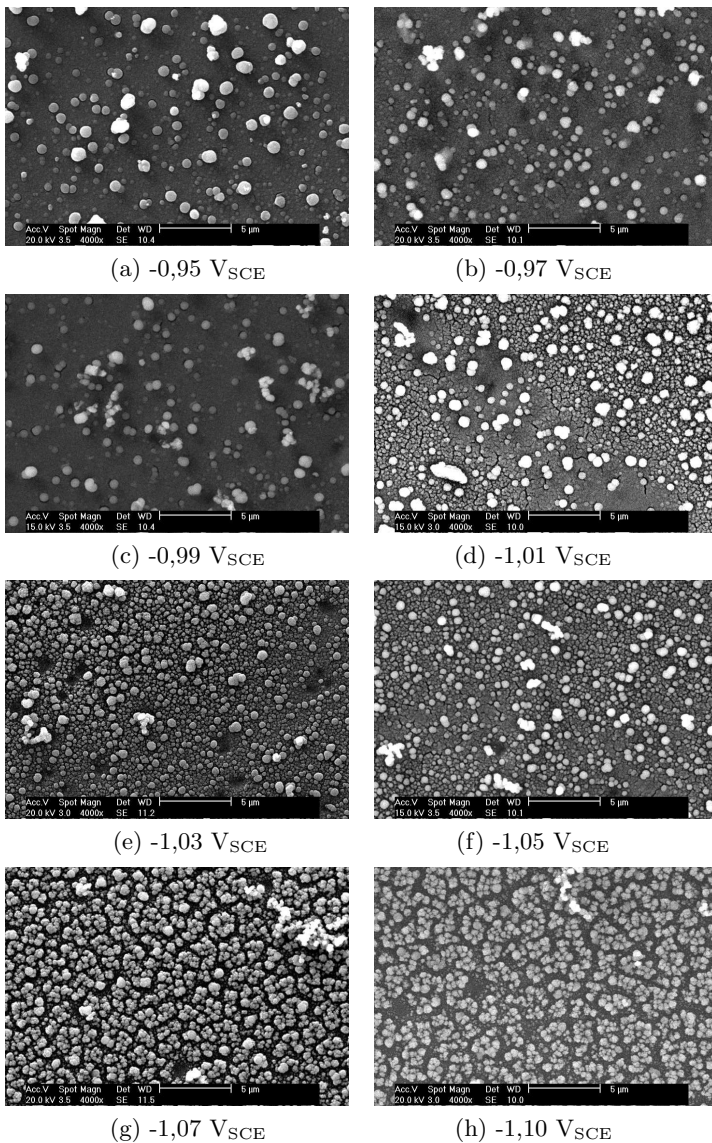


Figura 36: Imagens de MEV dos filmes de TiO_2 eletrossintetizados em diversos valores de potencial e aquecidos a 600°C .

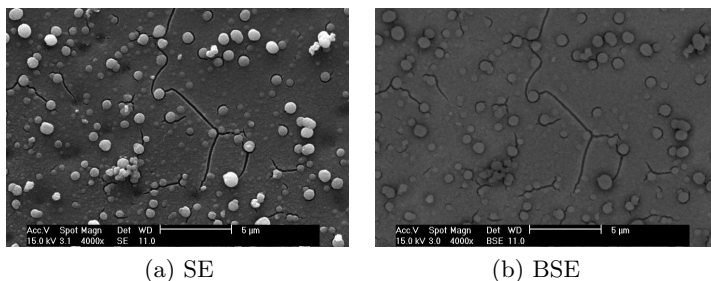


Figura 37: Imagens de MEV dos filmes de TiO_2 eletrossintetizados em $-0,95 \text{ V}_{\text{SCE}}$ e aquecidos a 400°C nos modos de (a) elétrons secundários - SE e (b) elétrons retroespalhados - BSE.

A variação da composição química dos filmes de TiO_2 foi analisada por imagens de MEV no modo BSE, como mostra a Figura 37. Ali, pode-se observar imagens de uma mesma região de um filme de TiO_2 nos modos SE e BSE. O contraste de cinza do modo BSE revela que ambas as estruturas topológicas mencionadas acima têm composições químicas semelhantes. O anel escuro observado em torno de alguns grãos no modo BSE deve-se a efeitos de sombra causados pelos maiores grãos; pode-se reconhecer os grãos a partir da imagem no modo SE.

Para as outras duas temperaturas de tratamento térmico, 400°C e 700°C , a variação da morfologia dos filmes de TiO_2 com o potencial de eletrossíntese é semelhante à dos filmes aquecidos a 600°C , mostrados anteriormente na Figura 36. As imagens da Figura 38 revelam, para filmes eletrossintetizados num mesmo potencial, a variação da morfologia com a temperatura de tratamento térmico. Observa-se que o aumento da temperatura de tratamento térmico favorece a formação de aglomerados granulares maiores.

Portanto, a morfologia dos filmes de TiO_2 deste estudo está intimamente relacionada ao potencial de eletrossíntese. Assim como as alterações na estrutura cristalina, estas modificações podem estar associadas à cinética de formação dos filmes, conforme discutido na Seção 6.1.2. À medida que o módulo do potencial aumenta, a aglomeração das primeiras moléculas de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ formadas ocorre de forma mais abrupta e, provavelmente, mais homogênea. Esta homogeneidade, se mantendo ao longo da formação do filme, resulta na morfologia dos filmes de TiO_2 apresentada nas Figuras 36 e 38.

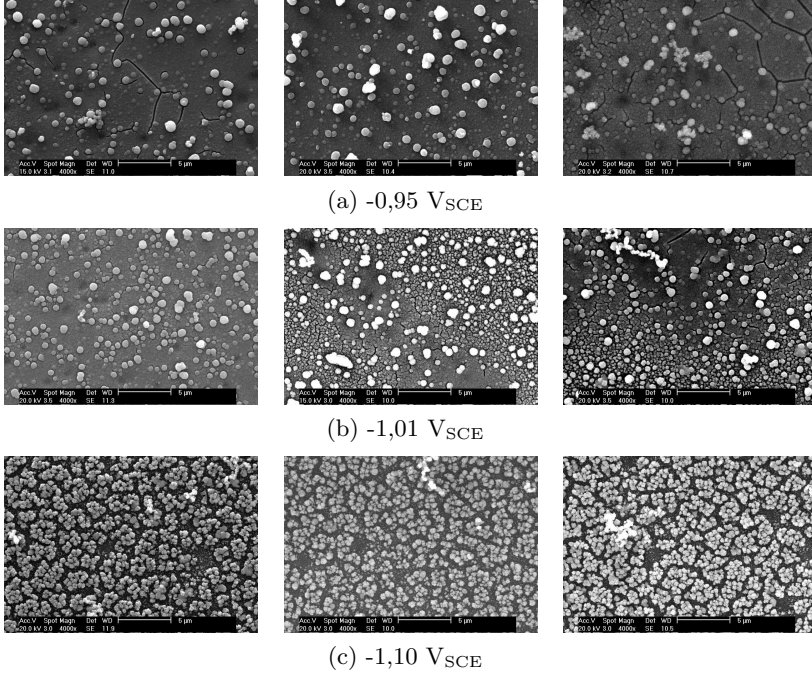


Figura 38: Imagens de MEV dos filmes de TiO_2 eletrossintetizados em (a) $-0,95 V_{SCE}$, (b) $-1,01 V_{SCE}$ e (c) $-1,10 V_{SCE}$ e aquecidos a $400\text{ }^{\circ}C$ (esquerda), $600\text{ }^{\circ}C$ (centro) e $700\text{ }^{\circ}C$ (direita).

6.4 TRANSMITÂNCIA: COMPORTAMENTO DO VALOR DE E_g COM O POTENCIAL DE ELETROSSÍNTESE

Para o estudo de como a modificação na morfologia dos filmes altera suas propriedades ópticas, utilizou-se a técnica de espectroscopia na região do UV-visível³². Os espectros de transmissão³³ foram adquiridos por um espectrofotômetro, a partir do feixe transmitido pelos filmes de TiO_2 . Para adquirir os espectros deste estudo, o feixe incidente, com diâmetro em torno de 1 mm, incidiu perpendicularmente à superfície da amostra, e o feixe transmitido foi coletado, também perpendicularmente à amostra, por uma fibra óptica de $50\text{ }\mu m$ de diâmetro.

³²Ver Apêndice C.

³³Obtidos conforme explicitado na Seção 5.4.

Os resultados do estudo óptico dos filmes de TiO_2 são apresentados nesta seção. Devido à alta rugosidade superficial dos filmes, um valor médio de espessura foi obtido a partir da medida de espessura de mais de uma região na amostra. Para isto, foi usado um perfilômetro, para caracterizar filmes produzidos para os diferentes potenciais de eletrossíntese e temperatura de tratamento de 600 °C. Os valores médios variam entre 800 nm e 1000 nm, sendo que não foi possível associar a variação no valor da espessura com o valor do potencial usado no processo de eletrossíntese. Uma observação visual das amostras produzidas para diferentes potenciais, porém, revela que os filmes apresentam uma opacidade maior à medida que o potencial em módulo cresce. Para confirmar esta observação, os espectros de transmissão dos filmes aquecidos a 600 °C são analisados e discutidos. A partir do ajuste³⁴ da região linear próxima ao máximo de absorção³⁵, estimou-se o valor de E_g . Por fim, serão mostradas estimativas análogas, para as temperaturas de tratamento térmico de 400 °C e 700 °C.

Os valores de E_g obtidos neste trabalho serão reunidos com o objetivo de avaliar uma possível dependência com a variação do potencial de eletrossíntese. Ou seja, neste trabalho será apresentado um estudo qualitativo da variação de E_g com o parâmetro de síntese, uma vez que estamos próximos do limite de aplicação da técnica de espectroscopia óptica para os filmes estudados, como será discutido a seguir.

Os espectros de transmissão adquiridos para os filmes de TiO_2 eletrossintetizados em -0,95 V_{SCE} , -0,97 V_{SCE} , -0,99 V_{SCE} , -1,01 V_{SCE} , -1,03 V_{SCE} , -1,05 V_{SCE} , -1,07 V_{SCE} e -1,10 V_{SCE} , e aquecidos a 600 °C estão apresentados na Figura 39(a). Em comum, todos os espectros apresentam um mínimo em torno de 320 nm. Após este mínimo, observa-se um crescimento da intensidade da luz transmitida à medida que o comprimento de onda aumenta, sendo este crescimento menos acentuado para os filmes eletrossintetizados em potenciais de maior módulo. O mínimo nos espectros de transmissão está relacionado com o máximo de absorção da luz incidente pelos filmes³⁶. Na Figura 39(b), a região do mínimo aparece ampliada. A linha tracejada desta figura indica a posição do mínimo associado ao espectro de transmissão do filme eletrossintetizado em -1,10 V_{SCE} , e pode-se observar como esta posição varia com o potencial de eletrossíntese.

A modificação dos espectros de transmissão para filmes de TiO_2

³⁴Utilizando o *software* Microcal Origin, versão 6.0.

³⁵Os coeficientes linear e angular desta região linear estão associados ao valor de E_g , conforme exposto no Apêndice C.

³⁶Ver Apêndice C.

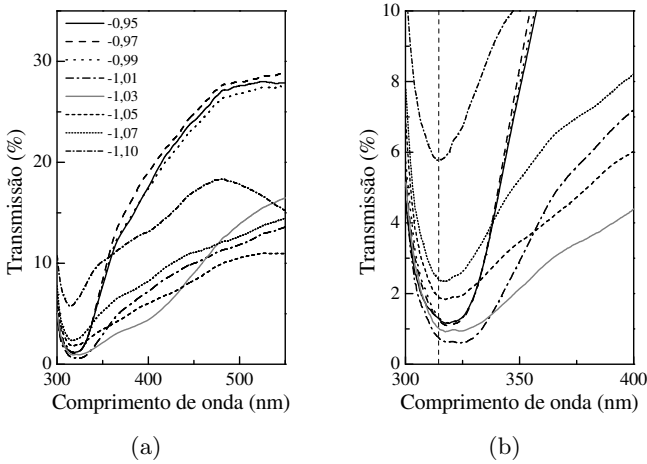


Figura 39: Espectros de transmissão dos filmes eletrossintetizados em diversos potenciais (em V_{SCE}) e aquecidos a 600 °C.

eletrossintetizados em diferentes potenciais pode ser associada com a morfologia dos mesmos. Observando novamente a Figura 36 da Seção 6.3, pode-se inferir que o crescimento da estrutura granular observada nas imagens de MEV deve estar associada à transmissividade dos filmes. Ou seja, a homogeneidade da distribuição dos grãos observada nos filmes eletrossintetizados em potenciais de módulos maiores parece ser a condição relacionada à diminuição da transmissividade.

A variação espectral do coeficiente de absorção α foi obtida a partir dos espectros de transmissão³⁷. Com isto, os gráficos de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ e $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia da luz incidente, $h\nu$, reunidos na Figura 40, foram construídos e posteriormente utilizados para a estimativa dos valores de E_g para transições indiretas e diretas, respectivamente. A fim de tornar mais clara a Figura 40, foram omitidas as curvas para os potenciais de -0,95 V_{SCE} e -0,99 V_{SCE} , visto que são muito semelhantes às do potencial de -0,97 V_{SCE} , como mostra a Figura 39.

A Figura 41 mostra as regiões de inclinação acentuada em que foram realizados os ajustes lineares para os filmes eletrossintetizados a -0,97 V_{SCE} e -1,10 V_{SCE} , e aquecidos a 600 °C. Como a Figura 40 indica, o pico em torno de 3,8 eV e a região linear logo antes dele são mais evidentes para o valor de potencial de menor módulo. Além disso,

³⁷ Conforme a Equação C.2, do Apêndice C.

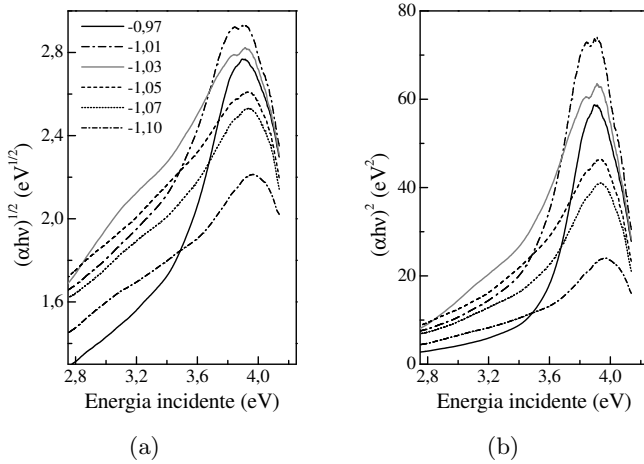


Figura 40: Gráficos de (a) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ e (b) $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia da radiação incidente, $h\nu$, para filmes eletrossintetizados em diferentes potenciais e aquecidos a 600 °C.

pode-se observar que é difícil encontrar uma região linear próxima ao máximo da curva no gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ para o potencial de -1,10 V_{SCE}. Desta forma, não foi possível estimar E_g para transições indiretas para os filmes eletrossintetizados em potenciais de maior módulo, a saber, -1,03 V_{SCE}, -1,05 V_{SCE}, -1,07 V_{SCE} e -1,10 V_{SCE}. Devido à baixa transmitividade dos filmes, menor que 30% em todos os comprimentos de onda estudados e independentemente do potencial de eletrossíntese (ver Figura 39), a estimativa aqui desenvolvida será utilizada para observar a existência de alguma tendência de alteração de E_g com os parâmetros de síntese.

As regiões lineares próximas aos máximos das curvas da Figura 40 foram ajustadas de forma análoga àquela exemplificada pela Figura 41. Os valores de E_g para as transições diretas e indiretas, encontrados através dos ajustes, são mostrados na Figura 42. As barras de erro, contidas nos símbolos, foram calculadas a partir dos erros propagados dos parâmetros de ajuste. Conforme mencionado acima, os espectros obtidos para os filmes eletrossintetizados a potenciais de maior módulo não permitiram estimar o valor de E_g para as transições indiretas e, por isso, seus valores não são apresentados nesta figura. Qualitativamente, pode-se observar uma tendência de queda dos valores de E_g para as transições diretas com o aumento do módulo do potencial de

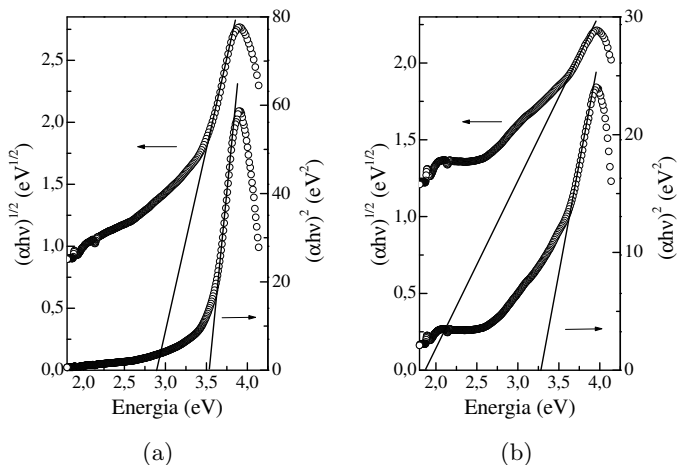


Figura 41: Gráficos de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ e $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia da radiação incidente, $h\nu$, para filmes eletrossintetizados em (a) -0,97 e (b) -1,10 V_{SCE}, e aquecidos a 600 °C.

eletrossíntese. A linha sólida na Figura 42 sugere esta tendência.

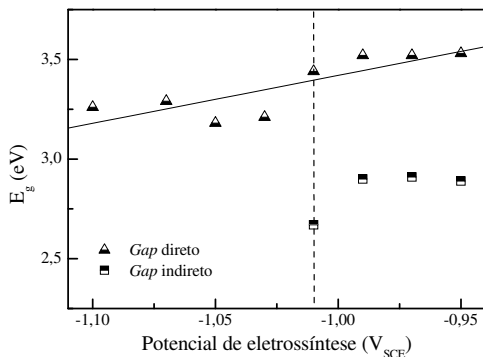


Figura 42: Variação dos valores de E_g com o potencial de eletrossíntese dos filmes de TiO₂ aquecidos a 600 °C. A linha tracejada indica o valor do potencial do pico de voltametria.

A tendência observada pode ser associada às diferentes proporções entre as fases cristalinas anatase e bruquita presentes nos filmes de

TiO₂ para diferentes potenciais de eletrossíntese. Esta interpretação está sustentada no fato de que são encontrados na literatura valores de E_g , para transições diretas, em torno de 3,56 eV para a fase bruquita pura e 3,53 para a fase anatase pura (REYES-CORONADO et al., 2008). Ou seja, a fase anatase pura apresenta valor de E_g menor que o da fase bruquita pura. Como observado na Seção 6.2, os filmes eletrossintetizados em potenciais de maior módulo apresentam a menor quantidade de fase bruquita. Isso poderia explicar a tendência de queda do valor de E_g para as transições diretas.

O estudo de Reyes-Coronado et al. (2008) também indicou que o valor de E_g , para as transições indiretas, fica em torno de 3,13 eV para a fase bruquita pura e 3,20 eV para a fase anatase pura. Ou seja, a fase anatase pura apresenta valor de E_g maior que o da fase bruquita. No presente trabalho, não foi possível constatar nenhuma tendência para os valores de E_g , para as transições indiretas dos filmes que apresentam fase anatase mais pura (aqueles eletrossintetizados em potenciais de maior módulo).

A tendência da variação dos valores de E_g para filmes eletrossintetizados em um único valor de potencial e aquecidos a diferentes temperaturas (400 °C, 600 °C e 700 °C) também foi analisada de forma análoga. A Figura 43 apresenta os gráficos de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ e $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia da luz incidente, $h\nu$, para filmes eletrossintetizados a -0,97 V_{SCE}, -0,99 V_{SCE} e -1,01 V_{SCE}. A partir dos ajustes lineares, os valores de E_g e suas respectivas barras de erro foram calculados e estão na Figura 44. Analisando qualitativamente os valores de E_g , esta figura resume a tendência de diminuição de E_g tanto com o aumento do módulo do potencial de eletrossíntese quanto com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Em suma, a espectroscopia na região do UV-visível dos filmes de TiO₂ permitiu associar sua morfologia granular, observada nas imagens de MEV (Seção 6.3), à opacidade dos filmes, ao menos na região espectral estudada. Além disso, a estimativa óptica dos valores de E_g , para as transições diretas, forneceu uma tendência de como estes valores dependem dos parâmetros de síntese dos filmes de TiO₂. Para este tipo de transição, E_g tende a diminuir com o aumento do módulo do potencial de eletrossíntese e com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A baixa transmitância dos filmes não permite afirmar a presença de tendências para o valor de E_g associado às transições indiretas. A tendência observada para as transições diretas pode ser relacionada à alteração da fase cristalina, inferida a partir dos resultados de micro-espectroscopia Raman e difração de raios-x (Seção 6.2).

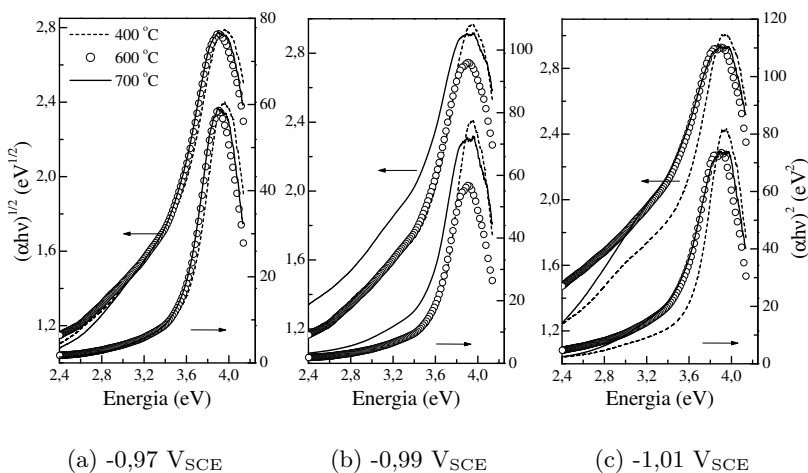


Figura 43: Gráficos de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ e $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia da radiação incidente, $h\nu$, para filmes eletrossintetizados em (a) $-0,97$, (b) $-0,99$ e (b) $-1,01 \text{ V}_{\text{SCE}}$, e aquecidos a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

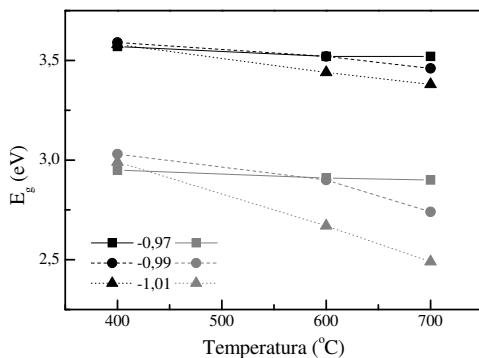


Figura 44: Variação dos valores de gap com a temperatura de tratamento térmico para filmes de TiO_2 eletrossintetizados em três potenciais.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

7.1 CONCLUSÕES

No presente trabalho, filmes de TiO_2 foram eletrossintetizados sobre substratos de ITO (*Indium Tin Oxide*, óxido de estanho-índio), um óxido condutor transparente. Além da temperatura de tratamento térmico (400 °C, 600 °C e 700 °C), a temperatura do banho eletrolítico (10 °C e 22 °C) e o potencial aplicado para a eletrossíntese foram variados¹. A modificação das propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos filmes resultantes foi acompanhada com as técnicas de micro-espectroscopia Raman e difração de raios-x (estrutura), microscopia eletrônica de varredura (morfologia) e espectroscopia na região do UV-visível do espectro eletromagnético (óptica)².

A cinética do processo de eletrossíntese foi acompanhada através de estudos de voltametria cíclica e transiente de corrente³, que indicaram que o processo é determinado pelo potencial apenas em seus instantes iniciais. Após o consumo dos íons mais próximos à interface ITO/eletrolito nestes instantes iniciais, o processo de eletrossíntese (que durou em torno de 900 s para os filmes produzidos no contexto deste trabalho) é determinado pelo transporte iônico, que independe do potencial. Já quanto à temperatura do banho no momento da eletrossíntese, observou-se que esta afeta o valor do potencial necessário para desencadear o processo de eletrossíntese e o número de íons consumidos a cada instante, ou seja, a corrente⁴.

Os estudos das propriedades estruturais⁵ revelaram que, independentemente dos parâmetros de síntese, os filmes de TiO_2 são altamente cristalinos e que neles coexistem as fases cristalinas anatase e bruquita, sendo a anatase sempre predominante. A micro-espectroscopia Raman mostrou ser uma ferramenta mais sensível à presença das duas fases do que a difração de raios-x, visto que a primeira é uma

¹A Seção 5.1 reúne os procedimentos realizados para a produção dos filmes (eletrossíntese e tratamento térmico).

²Detalhes sobre as técnicas de caracterização e os procedimentos para sua utilização, ver: micro-espectroscopia Raman, Capítulo 4 e Seção 5.2.1; difração de raios-x, Apêndice A e Seção 5.2.2; MEV, Apêndice B e Seção 5.3; e espectroscopia óptica, Apêndice C e Seção 5.4.

³Detalhes sobre as técnicas, ver: voltametria cíclica, Seção 3.4; transientes de corrente, Seção 3.5. Detalhes sobre a cinética, ver Seção 3.6 e Seção 6.1.2.

⁴Conforme discutido na Seção 6.1.

⁵Ver Seção 6.2.

técnica que depende da resposta de polarizabilidade de cada fase cristalina presente na amostra, enquanto que a segunda depende da quantidade de material em cada fase cristalina. Desta forma, os espectros Raman mostraram mais claramente, ainda que de forma qualitativa, a variação da presença das fases anatase e bruquita com os parâmetros de síntese.

Os resultados da caracterização por micro-espectroscopia Raman mostraram-se mais evidentes nos filmes eletrossintetizados a 22 °C e, por isso, essa temperatura de eletrossíntese guiou o estudo aqui relatado. A análise dos espectros Raman permitiu concluir que o crescimento da fase cristalina anatase é favorecido tanto pelo aumento do módulo do potencial de eletrossíntese como pelo aumento da temperatura do tratamento térmico. Chegou-se a essa conclusão principalmente pelo estudo do deslocamento dos modos vibracionais presentes nos espectros e relacionados a cada uma das fases, em especial daqueles localizados em torno de 144 cm⁻¹ (anatase) e 153 cm⁻¹ (bruquita). Enquanto a posição do modo vibracional da bruquita praticamente não se modificou, o modo da anatase se deslocou para valores menores, aproximando-se de 142,4 cm⁻¹. O deslocamento desse modo em direção a menores valores de frequência sugere o relaxamento dos modos vibracionais devido ao aumento do tamanho dos cristalitos para os filmes produzidos em potenciais de eletrossíntese de maior módulo e aquecidos a temperaturas mais elevadas.

A análise cuidadosa do pico localizado em torno de $2\theta = 25,3^\circ$ dos difratogramas de raios-x, que pode ser associado tanto à fase anatase quanto à fase bruquita, permitiu conclusões semelhantes às aquelas obtidas a partir da micro-espectroscopia Raman. A deconvolução desse pico mostrou que a proporção entre o material na fase anatase e o material na fase bruquita cresceu, à medida que o módulo do potencial de eletrossíntese aumentou ou a temperatura de tratamento térmico aumentou. Com os picos deconvoluídos, a fórmula de Scherrer foi utilizada para estimar o tamanho dos cristalitos, cujos valores, em torno de 40-60 nm, aumentaram na mesma tendência do favorecimento da fase anatase.

Em suma, a estrutura cristalina dos filmes de TiO₂ do presente estudo é resultado da coexistência entre as fases anatase e bruquita, sendo a primeira delas predominante para todos os parâmetros de síntese. A presença da fase cristalina bruquita é máxima nos filmes eletrossintetizados em potenciais de menor módulo e aquecidos a temperaturas mais baixas.

Com o estudo das imagens de microscopia eletrônica de varre-

dura⁶ dos filmes de TiO_2 , observou-se que sua morfologia é constituída por duas estruturas topológicas principais, uma compacta e outra granular e porosa. O aumento do módulo do potencial de eletrossíntese favorece o crescimento da segunda estrutura, tornando a morfologia dos filmes mais homogênea. Com a variação da temperatura de tratamento térmico de filmes eletrossintetizados num mesmo valor de potencial, observou-se que o aumento da temperatura favorece a formação de aglomerados granulares maiores, mas não altera significativamente a homogeneidade ou a porosidade dos filmes resultantes. Portanto, a morfologia dos filmes é mais afetada pelo potencial de eletrossíntese do que pelo processo de tratamento térmico.

A espectroscopia óptica na região do UV-visível permitiu concluir⁷ que o aumento do módulo do potencial de eletrossíntese afeta as propriedades ópticas dos filmes no sentido de aumentar sua opacidade na região espectral estudada. Os espectros de transmissão na região do UV-visível também foram utilizados para estimar o valor de E_g do TiO_2 . Dada a opacidade dos filmes, essa estimativa não foi capaz de fornecer um valor absoluto para E_g , mas possibilitou observar a tendência da variação de seu valor tanto com o módulo do potencial de eletrossíntese quanto com a temperatura de tratamento térmico. Com o aumento destes dois parâmetros, o valor de E_g tende a diminuir.

Em resumo, o presente estudo permitiu observar a dependência das propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos filmes de TiO_2 eletrossintetizados com os parâmetros de síntese, e concluir que:

- (i) para todas as combinações de parâmetros estudadas, os filmes de TiO_2 resultantes apresentam alta cristalinidade e coexistência das fases cristalinas anatase e bruquita, sendo que a primeira é sempre predominante;
- (ii) o aumento do módulo do potencial de eletrossíntese favorece o crescimento da fase anatase, com tamanho de cristalitos variando entre 40 e 50 nm; além disso, a morfologia dos filmes apresenta maior homogeneidade e os valores de E_g tendem a diminuir;
- (iii) o aumento da temperatura de tratamento térmico (para um mesmo valor de potencial de eletrossíntese) também favorece o crescimento da fase anatase; além disso, a morfologia dos filmes é pouco afetada, e o valor de E_g tende a diminuir.

⁶Conforme discutido na Seção 6.3.

⁷Conforme discutido na Seção 6.4.

Dada a importância das propriedades elétricas e ópticas dos filmes de TiO_2 para a construção de um bom dispositivo, é preciso estar atento aos parâmetros de síntese desses filmes. Os resultados deste estudo fornecem informações relevantes para a eletrossíntese de filmes de TiO_2 de maneira a potencializar suas propriedades em adequação a aplicações em diferentes tipos de dispositivos. Para a eventual aplicação em células solares híbridas, em especial, os filmes de TiO_2 devem apresentar ausência de fase rutilo (característica de todos os filmes deste estudo) e alta porosidade (característica dos filmes produzidos em potenciais de eletrossíntese de maior módulo).

7.2 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

As propriedades elétricas do TiO_2 dependem de suas propriedades estruturais e são essenciais para a aplicação deste material em dispositivos. Desta forma, permanece em aberto o estudo das propriedades elétricas dos filmes de TiO_2 em função dos parâmetros de eletrossíntese e de tratamento térmico. Esse estudo poderia ser realizado através, por exemplo, da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Observou-se que a temperatura do eletrólito no momento da eletrossíntese também afeta o processo de crescimento do filme, mas esta foi uma variável pouco explorada neste estudo. Desta forma, sugere-se que seja desenvolvido um acompanhamento da variação das propriedades estruturais, morfológicas e ópticas de filmes eletrossintetizados a diferentes temperaturas.

Além disso, os filmes estudados neste trabalho poderão ser caracterizados por outras técnicas, tal como XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x), revelando informações sobre estrutura eletrônica e propriedades elétricas a fim de validar a tendência observada neste estudo para os valores de E_g .

Por fim, a aplicação dos filmes eletrossintetizados neste estudo em dispositivos, principalmente fotovoltaicos, também deve ser realizada. É preciso analisar de que forma a variação das propriedades dos filmes de TiO_2 observada neste estudo influencia o funcionamento de um dispositivo daquele tipo.

REFERÊNCIAS

- BACH, U. et al. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature*, v. 395, n. 6702, p. 583–585, 1998.
- BALACHANDRAN, U.; EROR, N. G. Raman spectra of titanium dioxide. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 42, n. 3, p. 276–282, 1982.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- BERSANI, D. et al. Raman study of nanosized titania prepared by sol-gel route. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 232-234, n. 0, p. 175–181, 1998.
- BOSCHLOO, G. K.; GOOSSENS, A.; SCHOONMAN, J. Photoelectrochemical study of thin anatase TiO₂ films prepared by metallorganic chemical vapor deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, ECS, v. 144, n. 4, p. 1311–1317, 1997.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1. ed. [S.l.]: Academic Press, Inc., 1990.
- CAMPOS, C. S. et al. Raman and XRD study on brookite-anatase coexistence in cathodic electrosynthesized titania. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2011.
- CANTAO, M. P.; CISNEROS, J. I.; TORRESI, R. M. Kinetic study of lithium electroinsertion in titanium oxide thin films. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 98, n. 18, p. 4865–4869, 1994.
- CARP, O.; HUISMAN, C.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 32, n. 1-2, p. 33–177, 2004.
- CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007.

CHETTAH, H. et al. Electrosynthesis of TiO_2 oxide film on ITO substrate and electrochemical comparative study of the oxide with its hydrated gel. *Ionics*, Springer Berlin/Heidelberg, v. 15, p. 169–176, 2009.

COAKLEY, K. M.; MCGEHEE, M. D. Photovoltaic cells made from conjugated polymers infiltrated into mesoporous titania. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 16, p. 3380–3382, October 20 2003.

CROSSLAND, E. J. W. et al. Block copolymer morphologies in dye-sensitized solar cells: Probing the photovoltaic structure-function relation. *Nano Letters*, v. 9, n. 8, p. 2813–2819, 2009.

CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. 2. ed. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.

DJAOUED, Y. et al. Sol-gel nanocrystalline brookite-rich titania films. *Materials Letters*, v. 58, n. 21, p. 2618–2622, 2004.

DZIEWONSKI, P. M.; GRZESZCZUK, M. Deposition of thin TiO_2 layers on platinum by means of cyclic voltammetry of selected complex Ti(IV) media leading to anatase. *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 16, p. 4045–4055, 2009.

FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. *Introductory Raman spectroscopy*. 2. ed. [S.l.]: Academic Press, Inc., 2002.

FISHER, A. C. *Electrode Dynamics*. [S.l.]: Oxford University Press, 1996.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, v. 238, n. 5358, p. 37–38, July 07 1972.

GOSSER, D. K. *Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms*. [S.l.]: VCH, 1993.

GOUADEC, G.; COLOMBAN, P. Raman spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, v. 53, n. 1, p. 1–56, 2007.

GRÄTZEL, M. Mesoporous oxide junctions and nanostructured solar cells. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 4, n. 4, p. 314 – 321, 1999.

- GRÄTZEL, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 164, n. 1-3, p. 3 – 14, 2004.
- GREEN, M. A. *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion*. 1. ed. [S.l.]: Springer-Verlag, 2003. 160 p. (Springer Series in Photonics, v. 12).
- GRIFFITHS, D. J. *Introduction to Quantum Mechanics*. [S.l.]: Prentice Hall, Inc., 1995.
- HU, W. et al. High-quality brookite TiO₂ flowers: Synthesis, characterization, and dielectric performance. *Crystal Growth & Design*, v. 9, n. 8, p. 3676–3682, 2009.
- ICDD. *The International Centre for Diffraction Data*. 2012. <<http://www.icdd.com>>. Acessado em 01/02/2012.
- IGERT. *Applications of Raman Spectroscopy*. 2012. <http://www.ccmr.cornell.edu/igert/modular/docs/Appl_of_Raman_Spectroscopy.pdf>. Acessado em 07/02/2012.
- KALYANASUNDARAM, K.; GRÄTZEL, M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 177, n. 1, p. 347 – 414, 1998.
- KARTHIKEYAN M. THELAKKAT, M. W.-P. C. S. Different mesoporous titania films for solid-state dye sensitised solar cells. *Thin Solid Films*, v. 511-512, p. 187–194, 2006.
- KARUPPUCHAMY, S. et al. Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells. *Solid State Ionics*, v. 151, n. 1-4, p. 19 – 27, 2002.
- KATIYAR, R.; KRISHNAN, R. The vibration spectrum of rutile. *Physics Letters A*, v. 25, n. 7, p. 525–526, 1967.
- KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 7. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- LI, G. et al. High purity anatase TiO₂ nanocrystals: Near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 24, p. 8659–8666, 2005.

- LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995.
- MALISKA, A. M. *Microscopia Eletrônica de Varredura*. 2012. <<http://www.materiais.ufsc.br/lcm/>>. Acessado em 20/02/2012.
- MEMMING, R. *Semiconductor Electrochemistry*. 1. ed. [S.l.]: Wiley-VCH, 2001.
- MIAO, Z. et al. Electrochemically induced sol-gel preparation of single-crystalline TiO_2 nanowires. *Nano Letters*, v. 2, n. 7, p. 717–720, 2002.
- MIHI, A.; LOPEZ-ALCARAZ, F.; MIGUEZ, H. Full spectrum enhancement of the light harvesting efficiency of dye sensitized solar cells by including colloidal photonic crystal multilayers. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 19, May 8 2006.
- NATARAJAN, C.; NOGAMI, G. Cathodic electrodeposition of nanocrystalline titanium dioxide thin films. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 143, n. 5, p. 1547–1550, 1996.
- NISHIMURA, S. et al. Standing wave enhancement of red absorbance and photocurrent in dye-sensitized titanium dioxide photoelectrodes coupled to photonic crystals. *Journal of the American Chemical Society*, v. 125, n. 20, p. 6306–6310, 2003.
- NOBIAL, M. et al. The nitrate reduction process: a way for increasing interfacial ph. *Journal of Electroanalytical Society*, v. 600, p. 87–94, 2007.
- OHNO, Y. et al. Pseudo-cube shaped brookite (TiO_2) nanocrystals synthesized by an oleate-modified hydrothermal growth method. *Crystal Growth & Design*, v. 11, n. 11, p. 4831–4836, 2011.
- OHTANI, B.; OGAWA, Y.; NISHIMOTO, S.-i. Photocatalytic activity of amorphous/anatase mixture of titanium(IV) oxide particles suspended in aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, n. 19, p. 3746–3752, 1997.
- O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 353, p. 737–740, 1991.

- ORENDORZ, A. et al. Structural transformations in nanocrystalline anatase TiO₂ films upon annealing in air. *Surface Science*, v. 600, n. 18, p. 4347 – 4351, 2006. Berlin, Germany: 4-9 September 2005: Proceedings of the 23th European Conference on Surface Science.
- PARK, N. G.; LAGEMAAT, J. van de; FRANK, A. J. Comparison of dye-sensitized rutile- and anatase-based TiO₂ solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 38, p. 8989–8994, 2000.
- QUINTANA, M. et al. Comparison of dye-sensitized ZnO and TiO₂ solar cells: Studies of charge transport and carrier lifetime. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 2, p. 1035–1041, 2007.
- RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. *Nature*, v. 121, p. 501–502, 1928.
- RATTANAVORAVIPA, T.; SAGAWA, T.; YOSHIKAWA, S. Photovoltaic performance of hybrid solar cell with TiO₂ nanotubes arrays fabricated through liquid deposition using ZnO template. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 92, n. 11, p. 1445–1449, 2008.
- RENISHAW. *inVia Raman microscope*. 2012.
<<http://www.renishaw.com/en/invia-raman-microscope-6260>>.
Acessado em 10/02/2012.
- REYES-CORONADO, D. et al. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*, v. 19, n. 14, p. 145605, 2008.
- RIGBY, S. et al. The application of raman and anti-stokes raman spectroscopy for in situ monitoring of structural changes in laser irradiated titanium dioxide materials. *Applied Surface Science*, v. 252, n. 22, p. 7948–7952, 2006.
- RODRIGUEZ, I. et al. Solar energy harvesting in photoelectrochemical solar cells. *J. Mater. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 17, p. 3205–3209, 2007.
- SCHWARZENBACH, G.; MUEHLEBACH, J.; MUELLER, K. Peroxo complexes of titanium. *Inorganic Chemistry*, v. 9, n. 11, p. 2381–2390, 1970.
- SEEBAUER, E. G.; KRATZER, M. C. *Charged semiconductor defects: structure, thermodynamics and diffusion*. [S.l.]: Springer-Verlag, 2009.

- SENADEERA, G. et al. Deposition of polyaniline via molecular self-assembly on TiO_2 and its uses as a sensitizer in solid-state solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 164, n. 1-3, p. 61 – 66, 2004.
- SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, v. 32, n. 3, p. 510–519, 1961.
- SMESTAD, G. P. Education and solar conversion: Demonstrating electron transfer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 55, n. 1-2, p. 157 – 178, 1998.
- STATHATOS, E.; CHEN, Y.; DIONYSIOU, D. D. Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells employing nanocrystalline TiO_2 films made at low temperature. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 92, n. 11, p. 1358–1365, 2008.
- SZE, S. M. *Physics of semiconductor devices*. 2. ed. [S.l.]: Wiley-Interscience, 1981.
- ULRIKE; DIEBOLD. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, v. 48, n. 5-8, p. 53–229, 2003.
- WANG, C.-C.; YING, J. Y. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals. *Chemistry of Materials*, v. 11, n. 11, p. 3113–3120, 1999.
- ZHANG, J. et al. Uv raman spectroscopic study on TiO_2 . I. Phase transformation at the surface and in the bulk. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 2, p. 927–935, 2006.
- ZHITOMIRSKY, I. Cathodic electrosynthesis of ceramic deposits. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 16, n. 8, p. 819–824, 1996.

APÊNDICE A – Difração de raios-x

O fenômeno de difração consiste no espalhamento de ondas em obstáculos de dimensões comparáveis a seu comprimento de onda. Esse tipo de espalhamento elástico promove a interferência construtiva das ondas espalhadas em direções específicas, resultando em uma figura de difração que revela a geometria do obstáculo.

Em sólidos cristalinos, a sucessão de células unitárias define planos cristalinos que distam cerca de 1-2 Å entre si (CULLITY, 1978). Portanto, raios-x com comprimento de onda dessa ordem são difratados quando incidem sobre um cristal. A difração de raios-x por cristais foi descoberta em 1912 pelo físico Max von Laue; a condição de interferência construtiva foi estabelecida no mesmo ano por William L. Bragg e pode ser deduzida com o auxílio da Figura 45. Nesta figura, os raios incidentes 1 e 2 são refletidos por átomos de planos cristalinos adjacentes e, por isso, percorrem distâncias diferentes desde a frente de onda XX' até a frente de onda YY' . Esta diferença de caminho é o segmento MLN, cujo comprimento é $2d \sin \theta$, sendo d a distância interplanar. A condição de interferência construtiva é que essa diferença seja um múltiplo inteiro n do comprimento de onda λ dos raios-x:

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (\text{A.1})$$

A distância interplanar d depende unicamente do tamanho e da forma da célula unitária do cristal e, portanto, as possíveis direções de difração são determinadas somente pela forma e tamanho da célula unitária (CULLITY, 1978).

A intensidade do feixe difratado é proporcional à amplitude A da onda espalhada, dada por (KITTEL, 1996):

$$A = N F_{hkl}, \quad (\text{A.2})$$

onde N é o número de células unitárias no cristal e F_{hkl} é o fator de estrutura. Este fator depende das posições dos átomos na célula unitária. De acordo com a Equação A.2, sempre que $F_{hkl} = 0$, a amplitude das ondas espalhadas pelos planos (hkl) será nula e, consequentemente, a intensidade do feixe difratado pelos planos (hkl) será nula. O fator de estrutura seleciona quais das direções possíveis dadas pela Equação A.1 serão observadas¹.

A intensidade do feixe difratado para cada direção em que se observa difração constitui o chamado difratograma, que é característico de cada material cristalino, sendo como uma impressão digital deste

¹Um estudo sobre a origem física do fator de estrutura e o cálculo de fatores para diferentes estruturas cristalinas encontra-se em (KITTEL, 1996; CULLITY, 1978).

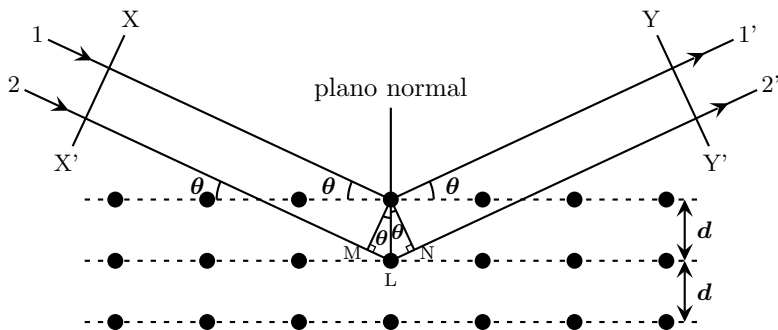


Figura 45: Difração de raios-x por um sólido cristalino. Os pontos representam os átomos ou moléculas do sólido e as linhas pontilhadas os planos cristalinos. Os raios 1 e 2 pertencem ao feixe de raios-x. Adaptado de (CULLITY, 1978).

material. Assim, a difração de raios-x permite tanto determinar a estrutura cristalina de um material cristalino desconhecido como identificar a fase cristalina de um material cujo padrão de difratograma já é conhecido. Atualmente, a segunda opção é a utilização mais comum da técnica. Bancos de dados que disponibilizam padrões de difratogramas para diversos materiais cristalinos auxiliam a identificação da(s) fase(s) cristalina(s) presente(s) em uma amostra.

É importante considerar que um material cristalino não é necessariamente monocristalino. Um monocristal é formado por uma rede de células unitárias alinhadas numa única direção. Materiais policristalinos são formados por um grande número de monocristais ou cristalitos, que podem diferir entre si por mudanças na fase cristalina ou, simplesmente, por modificações na orientação da rede. Como a amplitude da onda difratada está associada ao tamanho do cristalito (ver Equação A.2), a forma dos picos de difração fornece informação sobre o tamanho daqueles cristalitos. O tamanho t dos cristalitos pode ser aproximado utilizando a largura a meia altura B dos picos localizados em θ_B pela fórmula de Scherrer (CULLITY, 1978):

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B}. \quad (\text{A.3})$$

A obtenção experimental de um difratograma é realizada em um equipamento chamado difratômetro, cujos elementos básicos estão

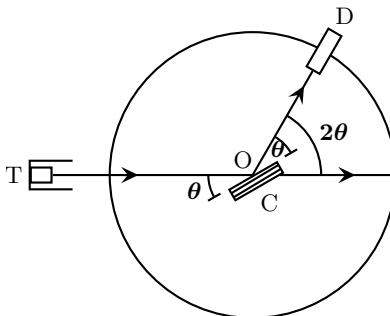


Figura 46: Esquema do difratômetro de raios-x. O feixe é gerado no tubo T, incide no ponto O do cristal C, e o feixe difratado é coletado pelo detector D. O ângulo entre a direção do feixe transmitido e a direção do feixe refratado é 2θ . Fonte: (CULLITY, 1978).

representados na Figura 46. No tubo T, o feixe de raios-x é gerado pelo choque de elétrons acelerados por uma diferença de potencial ΔV (da ordem de kV) contra um alvo metálico. O choque produz dois tipos de raios-x: (i) um espectro contínuo proveniente da desaceleração dos elétrons do feixe ao penetrar no alvo (*bremssstrahlung*), que depende somente de ΔV ; e (ii) linhas espectrais características do elemento metálico do alvo². As linhas características aparecem porque o choque do feixe de elétrons com o alvo faz com que elétrons das camadas mais internas dos átomos metálicos sejam arrancados. Quando elétrons de camadas mais externas decaem para preencher esta lacuna, é emitida radiação de comprimentos de onda característicos do átomo metálico. A radiação das linhas K_α e K_β ³ encontra-se na faixa dos raios-x do espectro eletromagnético.

Após passar por monocromadores que selecionam a linha mais intensa (K_α , sobreposição das linhas $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$) do espectro gerado no tubo, o feixe é colimado e incide sobre a amostra C com ângulo θ em relação à normal. O feixe difratado na direção 2θ (em relação à direção do feixe incidente) é coletado pelo detector D. O detector é, usualmente, um cintilador acoplado a uma fotomultiplicadora ou um

²As linhas características são aquelas associadas a transições eletrônicas entre os níveis atômicos.

³Associadas às transições eletrônicas entre as camadas atômicas L e K , e M e K , respectivamente.

dispositivo semicondutor⁴.

⁴Detalhes sobre cada tipo de detetor e sobre os comprimento de onda da radiação K_{α} dos metais mais comumente utilizados no alvo podem ser encontrados em (CULLITY, 1978).

**APÊNDICE B – Microscopia Eletrônica de Varredura
(MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura¹ é uma técnica que permite alcançar aumentos de até 900 000 vezes para alguns materiais. Para a análise da maioria dos materiais, aumentos da ordem de 10000 vezes são utilizados. Um microscópio deste tipo obtém imagens analisando as interações de um feixe de elétrons com a superfície da amostra.

Quando um fino feixe de elétrons irradia a área ou microvolume a ser analisado, a interação desse feixe com a superfície da amostra resulta na emissão de variadas radiações, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-x característicos, elétrons Auger e radiação contínua, entre outras. A captação dessas radiações fornece informações sobre a amostra, como topografia, composição e cristalografia.

Na microscopia eletrônica de varredura, os sinais captados para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados, sinais estes que sofrem modificações à medida que o feixe incidente (primário) varre a superfície da amostra. A análise dos elétrons secundários fornece imagens de alta resolução da topografia da superfície, com impressão tridimensional. Já a análise dos elétrons retroespalhados fornece uma imagem com contraste de composição, ou seja, de como a composição da amostra varia em sua superfície.

Em um microscópio eletrônico de varredura, o feixe primário de elétrons é gerado pelo aquecimento resistivo de um filamento de tungstênio no qual se aplicam tensões entre 200 V e 30 kV. O feixe, emitido em todas as direções, é colimado e atinge a amostra tendo um diâmetro da ordem de 10 nm. Caso o balanço de carga entre os elétrons primários e os elétrons espalhados não seja nulo, a amostra ficará carregada. É necessário, portanto, aterrar a amostra e recobrir as amostras compostas por materiais não condutores com finas camadas de material condutor (usualmente ouro ou carbono).

Os elétrons secundários são os elétrons arrancados da amostra devido a interações inelásticas dos elétrons primários (muito energéticos) com elétrons das camadas de valência (pouco energéticos) dos átomos da amostra e, por isso, apresentam baixa energia (menor que 50 eV). A detecção desses elétrons é realizada por cintiladores acoplados a fotomultiplicadoras. A quantidade de elétrons secundários é menor quanto maior for a profundidade na amostra dos átomos de que foram ejetados e, por isso, fornecem informações da superfície da amostra. Numa superfície rugosa, elétrons secundários provenientes de “vales” têm maior probabilidade de serem reabsorvidos pela amostra antes de chegar ao detector do que aqueles provenientes de “picos”. Portanto, durante a

¹As informações contidas neste Apêndice foram baseadas em Maliska (2012).

varredura, “picos” aparecem como regiões mais claras do que “vales”, resultando na imagem de aparência tridimensional que revela a topografia da amostra.

Os elétrons retroespalhados são os elétrons primários que, após uma colisão elástica com átomos da amostra, são ejetados da mesma. Esta colisão pode ocorrer depois que esses elétrons já penetraram na amostra e colidiram, elástica e inelasticamente, com seus átomos. Por isso, podem ter energia com valores entre 50 eV e o valor da energia dos elétrons primários. A detecção desses elétrons é realizada por detectores de estado sólido ou por cintiladores acoplados a fotomultiplicadoras. O coeficiente de emissão η de elétrons retroespalhados (ou seja, a razão entre o número destes e o número de elétrons primários incidindo na amostra no mesmo intervalo de tempo) depende do número atômico dos átomos da amostra. Desta forma, a variação de η ao longo da varredura fornece um contraste de composição da amostra. É importante salientar que este contraste não é bem definido para elementos de números atômicos adjacentes, e também que a dependência de η com o ângulo de incidência fornece, em alguns casos, o contraste topográfico a partir dos elétrons retroespalhados.

APÊNDICE C – Espectroscopia óptica

Ao incidir luz sobre um material, a radiação é transmitida, refletida e absorvida ao longo da espessura L de material que atravessar. Assumindo incidência perpendicular e levando em consideração que uma fração R dos fótons incidentes é refletida em cada uma das duas superfícies do material e, assumindo ainda que a probabilidade de absorção de um fóton é uniforme ao longo do material, a intensidade I_t da luz transmitida é dada pela lei de Lambert-Beer:

$$I_t = I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha L} \quad (C.1)$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente e α é o coeficiente de absorção, que é fortemente dependente do comprimento de onda da radiação.

A partir da Equação C.1, a transmissividade da amostra pode ser escrita como

$$T = \frac{I_t}{I_0} = (1 - R)^2 e^{-\alpha L} \quad (C.2)$$

Para a maior parte dos materiais, a refletividade (R) é independente do comprimento de onda λ . Desta forma, o espectro da transmissividade de um material está diretamente relacionado ao espectro de seu coeficiente de absorção:

$$T(\lambda) = C e^{-\alpha(\lambda)L} \quad (C.3)$$

onde $C = (1 - R)^2$ é constante em relação a λ . É possível, portanto, obter o espectro do coeficiente de absorção de um material através de seu espectro de transmissão (BOSCHLOO; GOOSSENS; SCHOONMAN, 1997).

O aparato experimental para medir um espectro de transmissão é composto, basicamente, por uma fonte de luz branca (região do UV próximo e visível do espectro eletromagnético) e um espectrofotômetro. A luz da fonte é conduzida por uma fibra óptica e incide perpendicularmente à superfície da amostra, fixada em um suporte. A luz transmitida é coletada por uma segunda fibra óptica que a conduz ao espectrofotômetro. O sinal do espectrofotômetro resulta no espectro de transmissão.

C.1 ESTIMATIVA ÓPTICA DE E_g DE UM SEMICONDUTOR

Quando os fótons incidentes sobre um material semiconductor têm energia igual ou superior à energia E_g da banda de energia proibida

(*gap*)¹, eles podem ser absorvidos por elétrons da banda de valência, transferindo sua energia para esses elétrons. Como resultado deste processo, os elétrons são promovidos à banda de condução. É importante ressaltar que, quanto maior a energia do fóton, maior a probabilidade de promoção de um elétron, o que leva o espectro do coeficiente de absorção do material semicondutor a apresentar uma inclinação acentuada na região dos fótons de energia imediatamente maior que E_g (KITTEL, 1996).

A região de inclinação acentuada do espectro do coeficiente de absorção obedece à seguinte relação (SZE, 1981):

$$\alpha = B \frac{(h\nu - E_g)^m}{h\nu} \quad (C.4)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton de frequência ν e B é uma constante. O coeficiente m assume o valor de $1/2$ para transições diretas e 2 para transições indiretas². A Equação C.4 permite, portanto, uma estimativa óptica de E_g .

¹Ver Seção 2.2.

²Como mencionado na Seção 2.2, uma transição direta envolve apenas um fóton, enquanto a indireta envolve um fóton e um fônon (KITTEL, 1996).